

Charakterisierung von Silberkatalysatoren für die Selektivhydrierung mittels DRIFT-Spektroskopie, Adsorptionskalorimetrie und TAP-Reaktor

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jens – Christian Hohmeyer

aus Hanau am Main

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. C. Hess

Tag der Einreichung: 29. Oktober 2009

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2009

Darmstadt 2010

D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-22319
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2231>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt.
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung-Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. November 2004 bis 30. September 2009 unter der Leitung von Herrn Prof. Schlögl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin und Herrn Prof. Claus im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

“Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures“

M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F. C. Jentoft, J. Kröhnert, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus,
Phys. Chem. Chem. Phys., **2007**, 9, 3559-3569. ^[1]

“Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO₂ Nanoparticles: A Combined in situ/operando EPR, DRIFTS, and EXAFS Study”

F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus,
J. Phys. Chem. C, **2008**, 112, 19555-19559. ^[2]

“Activation of hydrogen on supported and unsupported silver catalysts”

J. Hohmeyer, E. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus,
J. Catal., **2009**, zur Veröffentlichung angenommen. ^[3]

“Aldol condensation of aldehydes on Ag/SiO₂”

J. Hohmeyer, M. Bron, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus,
2009, in Vorbereitung.

Poster

M. Bron, J. Hohmeyer, P. Claus:

Vergleichende Untersuchung der Wasserstoff-Adsorption an Hydrierkatalysatoren mittels Kalorimetrie und Sorptionsmessungen.

XI. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern,
Nov 14-15, 2002, Bad Soden/Ts.

M. Bron, J. Hohmeyer, P. Claus:

Kalorimetrische Untersuchungen der Wasserstoffadsorption an selektiven Hydrierkatalysatoren auf Basis von Silber und Gold.

36. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Mar 19-21, 2003, Weimar.

M. Bron, J. Hohmeyer, D. Teschner, A. Knop-Gericke, J. Kröhnert, F. Jentoft, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus:

Selektivhydrierung mit Silberkatalysatoren (Poster 1): Untersuchungen zur Materiallücke. Gutachter-Kolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm 1091 "Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse", Sep 19-20, 2005, Berlin.

M. Bron, J. Hohmeyer, A. Knop-Gericke, D. Teschner, J. Kröhnert, B. Steinhauer, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus:

Selektivhydrierung mit Silberkatalysatoren (Poster 2): Untersuchungen zur Drucklücke und zur Wasserstoffaktivierung.

Gutachter-Kolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm 1091 "Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse", Sep 19-20, 2005, Berlin.

M. Bron, J. Hohmeyer, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, F. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus:

Acrolein-Hydrierung an Silberkatalysatoren: komplexes Wechselspiel zwischen Druck, Morphologie und Reduktionsgrad.

39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Mar 15–17, 2006, Weimar, Poster P 73, Book of Abstracts p. 252.

J. Kröhnert, J. Hohmeyer, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F.C. Jentoft, R. Schlögl, M. Bron, P. Claus:

Infrared Spectroscopic Investigation of Hydrogen and Acrolein Activation on Ag/SiO₂ Hydrogenation Catalysts.

39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Mar 15–17, 2006, Weimar, Poster P 135, Book of Abstracts p. 367.

J. Hohmeyer, J. Kröhnert, M. Bron, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, D. Teschner, B. Steinhauer, E. Kondratenko, R. Schlögl, P. Claus:

The interaction of hydrogen with silver catalysts.

105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., May 25-27, 2006, Erlangen, Poster P 11, Book of Abstracts p. 147.

J. Hohmeyer, M. Bron, E. Kondratenko, J. Kröhnert, C. Volckmar, F.C. Jentoft, P. Claus, R. Schlögl:

Wasserstoffaktivierung an Ag-Trägerkatalysatoren - Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung.

40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Mar 14-16, 2007, Weimar, Poster P 161, Book of Abstracts p. 391.

J. Hohmeyer, E. Kondratenko, J. Kröhnert, C. Volckmar, M. Bron, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus:

Activation of hydrogen on silver catalysts.

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Feb 27-29, 2008, Weimar, Poster P 45.

F. Klasovsky, A. Brückner, J. Arras, M. Bonifer, J. Hohmeyer, M. Lucas, M. Steffan, J. Radnik, C. Roth, P. Claus:

Charakterisierung eines polyanilingetragerten Platinkatalysators und dessen Einsatz in der Oxidation von Kohlenmonoxid.

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Feb 27-29 2008, Weimar, Poster P 75.

Vorträge

J. Hohmeyer, J. Kröhnert, F.C. Jentoft:

High temperature *in situ*-IR experiments on silver catalysts.

Silver Day, Feb 11, 2005, Berlin.

M. Bron, J. Hohmeyer, A. Knop-Gericke, D. Teschner, J. Kröhnert, B. Steinhauer,

F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus:

Hydrierung an Ag-Katalysatoren.

Gutachter-Kolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm 1091 "Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse", Sep 19-20, 2005, Berlin.

M. Bron, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, D. Teschner, B. Steinhauer, J. Hohmeyer,

R. Schlögl, P. Claus:

Bridging the pressure and materials gap in heterogeneous catalysis: hydrogenation of acrolein over silver.

105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., May 25-27, 2006, Erlangen, Vortrag A 15, Book of Abstracts p. 17.

J. Hohmeyer, E. Kondratenko, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, M. Bron, P. Claus:

Selective hydrogenation of acrolein over Ag/SiO₂.

Working Group Seminar Dr. Jentoft, Feb 08, 2007, Berlin.

J. Hohmeyer, E. Kondratenko, J. Kröhnert, B. Steinhauer, M. Bron, F.C. Jentoft, R. Schlögl,

P. Claus:

Selective hydrogenation of acrolein on Ag/SiO₂.

Silver Day, Oct 08, 2007, Berlin.

J. Hohmeyer, J. Kröhnert, M. Bron, F.C. Jentoft, E. Kondratenko, R. Schlögl, P. Claus:

Charakterisierung von Metall/Träger-Katalysatoren mittels Adsorptions-Mikrokalorimetrie und DRIFTS ... und TAP.

Institutskolloquium, Jan 08, 2008, Darmstadt.

Mein Dank gilt

A. Rücker und B. Höhn für die Förderung naturwissenschaftlicher Interessen und die Vermittlung der grundlegenden wissenschaftlichen Arbeitsmethodik.

G. Weinberg und M. Klimczak für die Durchführung der zahlreichen REM-Aufnahmen.

F. Klasovsky und T. Schulz für die TEM-Charakterisierung der Silberkatalysatoren.

C. Mennemann, B. Steinhauer, M. Bonifer, F. Raif, R. Lloyd und M. Geske für die stetige wissenschaftliche Diskussion und die Weitergabe von unzähligen nützlichen Anregungen.

Den Werkstätten der TU Darmstadt und des FHI Berlin für die Realisierung der Vielzahl an nötigen apparativen Veränderungen im Laufe dieser Arbeit.

Der Verwaltung der TU Darmstadt für die sehr zeitnahe Bereitstellung eines benötigten Abluftsystems für die DRIFTS; insbesondere gilt mein Dank der Bereitschaft zur uneingeschränkten, Dezernat-übergreifenden Zusammenarbeit der Verwaltungsabteilungen.

C.P.T. Ortwein für die Vermittlung der grundlegenden Kenntnisse in MS Access und VBA, ohne die diese Arbeit kaum zu realisieren gewesen wäre.

Allen Betreuern dieser Arbeit (s.u.) und U.-E. Mayer für die Durchsicht meines Manuskripts.

A. Drochner für die Weitergabe seiner langjährigen Erfahrungen mit einer baugleichen DRIFTS-Zelle und seine uneingeschränkte Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion.

J. Kröhnert für die Betreuung und immerwährende Hilfsbereitschaft in allen Belangen des IR-Labors am FHI in Berlin.

E. Kondratenko für die Einarbeitung in die TAP-Methode, die Durchführung der zahlreichen Experimente am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. und die vielen ertragreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn Prof. Hess für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

M. Lucas für die Realisierung der mitunter anspruchsvollen apparativen Voraussetzungen, ohne die eine Realisierung dieser und vorangegangener wissenschaftlicher Arbeiten nicht möglich gewesen wäre.

M. Bron für die langjährige wissenschaftliche Betreuung von der Hauptvertiefung über die Diplomarbeit bis hin zur Dissertation auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, für die Vermittlung der fortgeschrittenen wissenschaftlichen Arbeitsmethodik und seine stetige, uneingeschränkte Hilfsbereitschaft in allen Belangen.

F.C. Jentoft für IR-spektroskopische Betreuung während der gesamten Arbeit, die Vermittlung der fortgeschrittenen Arbeitsmethodik, insbesondere der Art der naturwissenschaftlichen Beweisführung von der Planung über die Durchführung bis hin zur präzisen Auswertung eines Experiments.

P. Claus für die ebenfalls langjährige Betreuung von der Vorlesung bis hin zur Dissertation, für die Führung der wissenschaftlichen Arbeiten und dem gleichzeitigem Gewähren eines weitgehenden kreativen Freiraums zur selbständigen und eigenverantwortlichen Realisierung der Vorhaben innerhalb des vorgegebenen Rahmens. Weiterhin möchte mich für seine Geduld und das Vertrauen in die Verwirklichung der gesetzten Ziele bei einem gegebenen schwierigen katalytischen System und nicht zuletzt für die Integration dieser Arbeit in die Kooperation mit dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft bedanken.

R. Schlögl für die stetige Vermittlung der nötigen Richtungsimpulse zum Erreichen der wissenschaftlichen Zielsetzung, für das Erlernen einer sauberen, präzisen und gleichzeitig effizienten Art der naturwissenschaftlichen Arbeitsweise bzw. Argumentation und schließlich für die uneingeschränkte Weitergabe seines Erfahrungsschatzes auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse.

Meinen Eltern dafür, mir das Erlernen meines Wunschberufes ermöglicht zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Wirkung eines Katalysators	1
1.2	„Einfache“ Parallelreaktion	3
1.3	Hydrierung	5
1.4	Steuerung der Selektivität	6
1.5	Methoden der Charakterisierung	6
2	STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	9
2.1	Einführung in das Netzwerk der Selektivhydrierung	9
2.2	Einflussfaktoren auf die Selektivität in der Hydrierung	
	α,β -ungesättigter Verbindungen	10
2.2.1	Einführung	10
2.2.2	Adsorbatgeometrie	11
2.2.3	Metall	12
2.2.4	Zweitmetall- und Zweitmetallkationzusätze	12
2.2.5	Nichtmetallische Zusätze	13
2.2.6	Trägereinfluss	14
2.2.7	Präparation	15
2.2.8	Reaktionsbedingungen	15
2.2.9	Substituenteneinfluss	16
2.2.10	Schutz der C=C-Gruppe	16
2.2.11	Struktursensitivität	17
2.2.12	Isomerisierung	17
2.2.13	Produktdesorption	18
2.3	Darstellung von Allylalkohol	18
2.4	Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen	20
2.4.1	Selektivhydrierung von Acrolein	20
2.4.1.1	Silberkatalysatoren	20
2.4.1.2	Platinkatalysatoren	21
2.4.1.3	Goldkatalysatoren	22
2.4.1.4	Sonstige Katalysatoren	23
2.4.2	Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen	24
2.4.2.1	Silberkatalysatoren	24
2.4.2.2	Goldkatalysatoren	24

2.5	Wechselwirkung von Ag , Träger und Ag/Träger mit Wasserstoff	25
2.5.1	Wechselwirkung von trägerfreiem Silber mit Wasserstoff	26
2.5.2	Wechselwirkung von reinem Träger mit Wasserstoff	26
2.5.3	Wechselwirkung von Silber-Trägerkatalysatoren mit Wasserstoff	27
2.5.4	Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung des Silberkatalysators	28
2.6	Aldolkondensation und C-C-verknüpfende Reaktionen	29
3	ZIEL DER ARBEIT	31
4	METHODISCHE ASPEKTE	32
4.1	DRIFTS	32
4.1.1	Einführung in die Methode	32
4.1.2	Experimenteller Aufbau	32
4.1.3	Optimierung der Methode	35
4.1.3.1	Temperaturkalibrierung	35
4.1.3.2	Beseitigung von Gasphasenartefakten	37
4.1.3.3	Freilegen von verdeckten Adsorbatabsorptionen	51
4.1.3.4	Automatisierung der DRIFTS-Messdatenerfassung	52
4.1.3.5	Automatisierung der DRIFTS-Messdatenauswertung	55
4.2	IR-Experimente in Transmission	57
	Experimenteller Aufbau	57
4.3	DSC	59
4.3.1	Einführung in die Methode	59
4.3.1.1	Begriffsdefinition	59
4.3.1.2	Prinzipien der Kalorimetrie	59
4.3.2	Optimierung der Methode	61
4.3.2.1	Ziele der Optimierung	61
4.3.2.2	Experimenteller Aufbau zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit	63
4.3.2.3	Rationalisierung von Messdatenerfassung und –auswertung	65
4.3.2.4	Irreversible Adsorption	67
4.3.2.5	Reversible Adsorption	72
4.4	TAP	81
4.4.1	Einführung in die Methode	81
4.4.2	Experimenteller Aufbau	82
4.5	Präparation der verwendeten Katalysatoren	83
4.5.1	9Ag/SiO ₂ -iw	83
4.5.2	SiO ₂ (l.a.)	83
4.5.3	9Ag/SiO ₂ -F (NaOH)	84
4.5.4	10Ag/SiO ₂ -imp	84
4.5.5	Trägerfreies Silber	84
4.5.6	6Pt/SiO ₂ -iw	84
4.5.7	Sonstige Katalysatoren	85

4.6	REM	85
4.7	TEM	85
5	ERGEBNISSE	86
5.1	DSC	86
5.1.1	Ag/SiO ₂ -iw – Wechselwirkung mit Wasserstoff	86
5.1.2	Ag/SiO ₂ -F (NaOH) – Wechselwirkung mit Wasserstoff	88
5.1.3	Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung.....	89
5.2	TAP	93
5.2.1	Sequentielle Pulsexperimente	93
5.2.2	Quarz (Referenzmessung).....	93
5.2.3	Trägerfreies Silber.....	95
5.3	Infrarotspektroskopie	99
5.3.1	Vorbehandlung der Katalysatoren und Offsetkorrektur	99
5.3.2	Wechselwirkung mit Edukten	100
5.3.2.1	Wasserstoff - Transmissions-IR-Experimente	100
5.3.2.2	C=C vs. C=O – DRIFTS-Experimente	106
5.3.3	Wechselwirkung mit Produkten.....	114
5.3.3.1	Allylalkohol – Transmissions-IR-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.).....	114
5.3.3.2	Propanal – DRIFTS+MS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.).....	115
5.3.3.3	Butanal – DRIFTS+MS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.).....	120
5.3.3.4	Ethanal – DRIFTS+MS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.).....	121
5.3.3.5	Vergleich der Aldehyd-Desorption von Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.)	122
5.4	REM	123
5.4.1	Ag/SiO ₂ -F Ausgangssubstanz	123
5.4.2	Ag/SiO ₂ -iw Ausgangssubstanz.....	125
5.4.3	Vergleich Ausgangssubstanz vs. Pressrest (keine Aktivierung/Reaktion).....	126
5.4.4	Vergleich Proben mit und ohne H/D-Reaktionszyklus	127
5.4.5	Vergleich Ag/SiO ₂ -F und Ag/SiO ₂ -iw	130
5.4.6	Trägerfreies Silber.....	132
5.5	TEM	133
5.5.1	Ag/SiO ₂ -iw nach konventioneller Vorbehandlung	134
5.5.2	Ag/SiO ₂ -iw nach Sauerstoff-Vorbehandlung	137
6	INTERPRETATION DER ERGEBNISSE	138
6.1	DSC	138
6.2	TAP	139
6.2.1	HD-Bildung.....	139
6.2.2	Einfluss einer O ₂ -Vorbehandlung.....	140

6.3	Infrarotspektroskopie	141
6.3.1	Gliederung der Diskussion	141
6.3.2	Wechselwirkung mit Edukten	142
6.3.2.1	Wasserstoff - Transmissions-IR-Experimente	142
6.3.2.2	C=C vs. C=O – DRIFTS-Experimente	144
6.3.3	Wechselwirkung mit Produkten.....	151
6.3.3.1	Allylalkohol – Transmissions-IR-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.).....	151
6.3.3.2	Propanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.)	152
6.3.3.3	Butanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.)	154
6.3.3.4	Ethanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO ₂ -iw und SiO ₂ (l.a.)	155
6.3.4	Vergleich der Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.).....	156
6.3.5	Aldolkondensation	160
6.3.5.1	Hinweise auf das Vorliegen einer Aldolkondensationsreaktion	160
6.3.5.2	Enolat vs. Carboxylat	161
7	DISKUSSION	166
7.1	Silberkatalysatoren in der Selektivhydrierung	166
7.2	Präparation	166
7.2.1	Trägerart.....	166
7.2.2	Präparationsmethode	169
7.2.3	Trägeracidität.....	169
7.3	Wasserstoffvorbehandlung.....	170
7.4	Sauerstoffvorbehandlung.....	172
7.4.1	Wirkung der Sauerstoffvorbehandlung	173
7.4.1.1	Einfluss auf die Alkenadsorption	173
7.4.1.2	Einfluss auf die CO-Adsorption	173
7.4.1.3	Einfluss auf die H ₂ -Adsorption.....	174
7.4.1.4	Einfluss auf die Adsorption weiterer Moleküle	175
7.4.1.5	Einfluss auf die Katalyse	175
7.4.2	Ursachen der Beeinflussung durch Sauerstoffvorbehandlung	177
7.4.2.1	Reinigungsprozesse.....	177
7.4.2.2	Redispergierung	177
7.4.2.3	Sintern	178
7.4.2.4	Bildung von Sauerstoffspezies	183
7.4.2.5	Restrukturierung der Silberoberfläche	188
7.4.2.6	Elektronische Beeinflussung	190
7.5	Konsequente oxidative und reduktive Vorbehandlung.....	193
7.6	Reaktion	194
7.6.1	Reaktionsinduzierte Veränderungen.....	194
7.6.2	Reaktionsschritte	198
7.6.3	Eduktadsorption.....	199
7.6.3.1	Wasserstoff	199
7.6.3.2	Acrolein und dessen Homologe	205
7.6.4	Produktadsorption	213
7.6.5	Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung	214

8	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	218
9	REFERENZEN	225
10	ANHANG	271
10.1	Abbildungen	271
10.1.1	Isomerisierungsmechanismen	271
10.1.2	Temperaturkalibrierung (DRIFTS)	273
10.2	Tabellen.....	274
10.2.1	Wechselwirkung mit Edukten und verwandten Substanzen	274
10.2.1.1	Propen-Adsorption in der Literatur	274
10.2.1.2	Allylspezies in der Literatur	275
10.2.1.3	2-Methyl-2-pentenal-Adsorption in der Literatur	276
10.2.1.4	Aceton-Adsorption in der Literatur	277
10.2.1.5	Acrolein-Adsorption in der Literatur.....	278
10.2.1.6	Crotonaldehyd-Adsorption in der Literatur	280
10.2.2	Wechselwirkung mit Produkten und verwandten Substanzen	281
10.2.2.1	Allylalkohol-Adsorption in der Literatur.....	281
10.2.2.2	Propanal-Adsorption in der Literatur	281
10.2.2.3	Butanal-Adsorption in der Literatur	282
10.2.2.4	Ethanal-Adsorption in der Literatur	282
10.2.3	Enolat-Spezies in der Literatur	283
10.2.4	Carboxylat-Spezies in der Literatur.....	285
10.2.4.1	Formiat-Spezies in der Literatur.....	285
10.2.4.2	Acetat-Spezies in der Literatur.....	286
10.2.4.3	Propanoat-Spezies in der Literatur	288
10.2.4.4	Acrylat-Spezies in der Literatur.....	289
10.2.4.5	Butanoat-Spezies in der Literatur.....	291
10.2.5	OH-Gruppen in Wechselwirkung in der Literatur	291
10.2.6	SiO₂ in der Literatur	292
10.2.7	Verwandte Adsorptive in der Literatur.....	292
10.2.8	Verwendete Substanzen.....	293
10.2.9	Zuordnungstabellen.....	294
10.2.9.1	Zuordnungstabelle: Abbildung – Experiment	294
10.2.9.2	Zuordnungstabelle: Tabelle – Experiment	295
10.3	Eidesstattliche Erklärung	296
10.4	Erklärung	298
10.5	Lebenslauf	299

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

-F	<u>F</u> ällung
-imp	<u>I</u> mprägnierung
-iw	<u>i</u> ncipient <u>w</u> etness
(BS)	Initialen des Präparateurs
(g)	gasförmig
(JH)	Initialen des Präparateurs
(l.a.)	(<u>l</u> actic <u>a</u> cid)
(l)	flüssig
(s)	fest
(sol)	in Lösung
(VS)	Initialen des Präparateurs
ads.	adsorbiert
A_{endo}	Fläche des endothermen Peakteils
A_{exo}	Fläche des exothermen Peakteils
A_{ges}	Gesamtfläche des Peaks
ald	Aldehyd
amu	<u>A</u> tomic <u>M</u> ass <u>U</u> nit
A_{OD}	Fläche der OD-Bande
$A_{\text{OH,Anf}}$	Fläche der OH-Bande zu Beginn des Experiments
$A_{\text{OH,End}}$	Fläche der OH-Bande am Ende des Experiments
AyOH	Allylalkohol
CF-Flansch	<u>C</u> on <u>F</u> lat-Flansch
c_i bzw. $c(i)$	Konzentration von i
ΔA_{OH}	$A_{\text{OH,End}} - A_{\text{OH,anf}}$
ΔA_{OD}	$A_{\text{OD,End}} - A_{\text{OD,anf}}$
DDK	<u>D</u> ynamische <u>D</u> ifferenz <u>k</u> alorimetrie
Des.	Desorption
DFT	<u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory
dQ(Int,i)	heat flow-Peakfläche eines Pulses
DR-Zubehörsatz	Zubehörsatz für Messungen in diffuser Reflexion
DRIFTS	<u>D</u> iffuse <u>R</u> eflectance <u>I</u> nfrared <u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>S</u> pectroscopy
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
DTA	<u>D</u> ifferential <u>T</u> hermal <u>A</u> nalysis
E_a	Aktivierungsenergie
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -Ray Analysis
EPR	<u>E</u> lectron <u>P</u> aramagnetic <u>R</u> esonance
ESCA	<u>E</u> lektronenspektroskopie zur <u>C</u> hemischen <u>A</u> nalyse

EXAFS	<u>E</u> xtended <u>X</u> -Ray <u>A</u> bsorption <u>F</u> ine <u>S</u> tructure
exch%	Anteil austauschbarer Träger-OH-Gruppen
ExpID	Zuordnungsschlüssel des Experiments
FG	<u>F</u> lächengewicht
g _{Kat}	Gramm Katalysator
H→D	Austausch von Wasserstoff durch Deuterium
HRTEM	<u>H</u> igh- <u>R</u> esolution <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy
HSA	<u>H</u> igh <u>S</u> urface <u>A</u> rea
HTIRX	<u>H</u> och <u>t</u> emperaturzelle- <u>I</u> nfrar <u>o</u> t-Experiment X
HTR	<u>H</u> igh <u>T</u> emperature <u>R</u> eduction
Int(i)	Intensität von i
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t (-Spektroskopie)
k	Geschwindigkeitskonstante
k _A	Proportionalitätskonstante
k'	Anfangssteigung
LDH	<u>L</u> ayered <u>D</u> ouble <u>H</u> ydroxide
LTR	<u>L</u> ow <u>T</u> emperature <u>R</u> eduction
m%	Massenprozent
m _{Kat}	Katalysatormasse
MPVR	<u>M</u> eerwein- <u>P</u> onndorf- <u>V</u> erley- <u>R</u> eduktion
MS	<u>M</u> assenspektrometer
n _{ges}	adsorbierte Gesamtstoffmenge
n _{des}	desorbierte Gesamtstoffmenge
NIST	<u>N</u> ational <u>I</u> nstitute of <u>S</u> tandards and <u>T</u> echnology
O _α	Sauerstoffspezies α
O _β	Sauerstoffspezies β
O _γ	Sauerstoffspezies γ
O _{nukl}	nukleophiler Sauerstoff
O _{elek}	elektrophiler Sauerstoff
p(i)	Druck von i
PV bzw. PT	<u>P</u> roben- <u>V</u> orbehandlung bzw. <u>p</u> re- <u>t</u> reatment
QMS	<u>Q</u> uadrupol- <u>M</u> assenspektrometer
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	<u>R</u> eversibilität
R _{Rel}	<u>r</u> elativer <u>R</u> eflexionsgrad; Probe vs. Referenz (jeweils Einkanalspektren); ggf. wurde eine Offsetkorrektur der Kurven durchgeführt
R ²	Bestimmtheitsmaß
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie

BSE	<u>B</u> ack <u>s</u> cattered <u>E</u> lectrons
SE	<u>S</u> econdary <u>E</u> lectrons
SC	<u>S</u> ingle <u>C</u> hannel
SMSI	<u>S</u> trong <u>M</u> etal- <u>S</u> upport <u>I</u> nteraction
S=...%	mit einer Selektivität von ...%
T _{Hüttig}	Hüttig-Temperatur
T _{Schmelz}	Schmelztemperatur
T _{Tammann}	Tammann-Temperatur
TA	<u>T</u> hermal <u>A</u> nalysis
TAP	<u>T</u> emporal <u>A</u> nalysis of <u>P</u> roducts
TDS	<u>T</u> hermal <u>D</u> esorption <u>S</u> pectroscopy
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
TOF	<u>T</u> urn <u>o</u> ver <u>F</u> requency
TPD	<u>T</u> emperature- <u>P</u> rogrammed <u>D</u> esorption
UHV	<u>U</u> ltrahoch <u>v</u> akuum
UPS	<u>U</u> ltraviolet <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy
UV/Vis	<u>U</u> ltraviolet/ <u>V</u> isible
UV/Vis-DRS	<u>U</u> ltraviolet/ <u>V</u> isible- <u>D</u> iffuse <u>R</u> eflectance <u>S</u> pectroscopy
VBA	<u>V</u> isual <u>B</u> asic for <u>A</u> pplications
Vol%	Volumenprozent
WLD	<u>W</u> ärme <u>l</u> eit <u>f</u> ähigkeits <u>d</u> etektor
WW	<u>W</u> echsel <u>w</u> irkung
XANES	<u>X</u> -ray <u>A</u> bsorption <u>N</u> ear- <u>E</u> dge <u>S</u> pectroscopy
XAS	<u>X</u> -ray <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy
XPS	<u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy
XRD	<u>X</u> -ray <u>D</u> iffraction
VSIRX	<u>V</u> olumetrisches <u>S</u> ystem- <u>I</u> R Experiment X
Y=...%	mit einer Ausbeute von ...%
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm ⁻¹]
η^i	Haptizität, i-hapto
ν	stretch (vgl. Abb.107)
δ	deformation (vgl. Abb.107)
ρ	rock (vgl. Abb.107)
γ	torsion (vgl. Abb.107)
ω	wag (vgl. Abb.107)
τ	twist (vgl. Abb.107)
[ν bzw. δ] _{as}	asymmetrisch
[ν bzw. δ] _s	symmetrisch

“We are drowning in information but starved for knowledge”

(John Naisbitt)

1 Einleitung

1.1 Wirkung eines Katalysators

Generell sind katalytische Umsetzungen in der chemischen Industrie von großer Bedeutung, etwa 90 % der chemischen Produktionsprozesse verlaufen katalysiert. ^[4-9] Im ökonomisch-ökologischen Beziehungsgeflecht ergeben sich große Vorteile gegenüber unkatalysierten Verfahren, z.B. lassen sich durch den Einsatz von Katalysatoren Umsetzungen bei milderen Bedingungen durchführen. Viele Reaktionen sollten thermodynamisch ablaufen, man beobachtet jedoch, dass das Reaktantengemisch metastabil ist. Obwohl von thermodynamischer Seite unter den gegebenen Bedingungen die Edukte vollständig in die betreffenden Produkte umgewandelt werden sollten, findet keine Reaktion statt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Koexistenz von Wasserstoff und Sauerstoff in einem Gasgemisch bei Raumtemperatur. Obwohl das Gleichgewicht eindeutig auf der Produktseite liegen sollte, wird kein Wasser gebildet. Das Gleichgewicht kann sich nicht einstellen, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion zum Produkt zu hoch ist. Wird hingegen Wasserstoff über feinverteiltes Platin geleitet, so entzündet sich H_2 an Luft bereits bei Raumtemperatur („Der Platinstaub wird dann fast augenblicklich erst roth-, dann weißglühend, und bleibt dieß so lange, als Wasserstoffgas aufströmt. Ist der Gasstrom stark, so entflammt das Wasserstoffgas.“ ^[10,11]). Die Aktivierungsenergie für die Reaktion wird durch die Anwesenheit des Katalysators derart herabgesetzt, dass sich ein Gleichgewicht bereits bei tieferen Temperaturen einstellen kann. Da die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beeinflusst wird, verändert sich durch den Katalysator nicht die Lage, sondern nur die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts. Ostwald beschreibt die Wirkungsweise eines Katalysators anschaulich mit der Wirkung eines Schmiermittels auf ein Uhrwerk. ^[12] Der Lauf des Räderwerks erfolgt durch das Ölen der Achsen schneller, wobei die treibende (Feder)kraft durch das Ölen keine Änderung erfährt und eine Taschenuhr ohne Federspannung durch das Ölen allein nicht zum Gehen gebracht werden kann.

Die Aktivierungsenergie einer Umsetzung wird durch den Katalysator erniedrigt, da sich an der Katalysatoroberfläche im Vergleich zu den Edukten reaktivere Intermediate bilden können, wodurch der Übergangszustand gegenüber der unkatalysierten Reaktionsführung energetisch begünstigt wird. Nach Durchlaufen des Übergangszustandes und Bildung der Produkte liegt der Katalysator wieder unverändert vor, was dazu führt, dass dieser in der

Brutto-Reaktionsgleichung nicht erscheint. Dieser Idealfall muss jedoch nicht zwangsläufig eintreten, es kann beispielsweise zu einer Desaktivierung durch so genannte Katalysatorgifte kommen. Diese Substanzen binden so fest an die Aktivzentren des Katalysators, dass diese nicht mehr in den Ausgangszustand zurückkehren können und somit die katalytische Aktivität verringert wird oder gänzlich erlischt.

Neben der aktivierungsenergetischen Beeinflussung durch Bildung reaktionsfreudiger Oberflächenverbindungen kommt es auch zu einem aktivierungsentropischen Effekt. ^[13] In der Enzymkatalyse werden Reaktionspartner in räumlicher Nachbarschaft fixiert, es erfolgt quasi ein Wechsel von inter- zu intramolekularer Reaktion. ^[14,15,16] Dadurch, dass die Reaktanten in Zwischenstufen/-produkten einander näher gebracht werden, wird die Bildungswahrscheinlichkeit des Übergangszustandes erhöht. Neben diesem sog. Proximitätseffekt können reaktive Zentren eines Moleküls in Richtung auf den Übergangszustand vororientiert und damit bestimmte Reaktionspfade bevorzugt werden.



Abb.1 „in der Welt ist's sehr selten mit dem Entweder-Oder getan“ (Goethe); Photo s. ^[17]

1.2 „Einfache“ Parallelreaktion

Ein Katalysator kann eine selektive Wirkung besitzen und die Produktverteilung der Reaktion verändern. Eine einfache Parallelreaktion, in der ein Edukt nur zu einem gewünschten Produkt und einem Nebenprodukt reagieren kann, zeigt, warum der Einsatz eines katalysierten Verfahrens nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch sinnvoll ist. Im katalysierten Verfahren kann mitunter die Bildung eines unerwünschten Nebenprodukts gänzlich zurückgedrängt werden. Falls dieses Nebenprodukt nicht vermarktet werden kann, wird die Umwelt durch eine verminderte Entsorgungsmenge des Nebenprodukts entlastet, und das Verfahren ist gleichzeitig durch die geringeren Entsorgungskosten wirtschaftlich rentabler.

Weiterhin bietet eine einfache Parallelreaktion eine gute Möglichkeit, zum Verständnis der selektiven Wirkung eines Katalysators beizutragen. Im Idealfall verlaufen beide Reaktionskanäle jeweils über einen einzigen Übergangszustand zum Produkt bzw. Nebenprodukt. Die Bildung des gewünschten Produkts kann thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert sein. Dies soll anhand der Protonierung eines Enolations verdeutlicht werden.

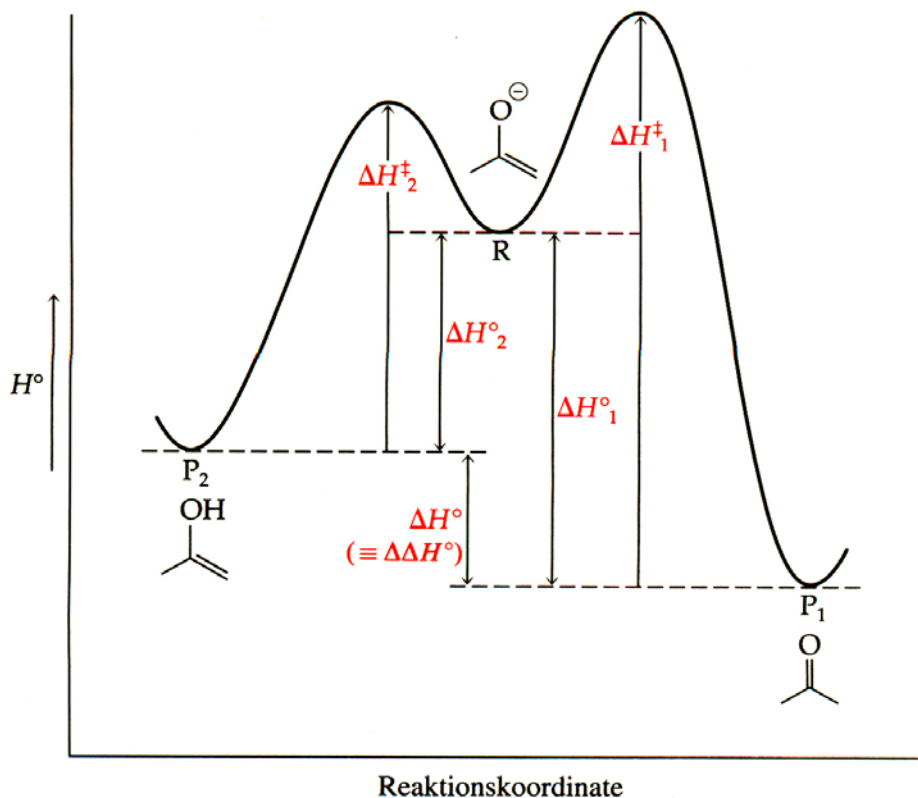


Abb.2 Protonierung eines Enolations. Entnommen aus Ref. ^[18].

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts bestimmt, ob thermodynamische oder kinetische Kontrolle vorliegt. Ist die erforderliche Aktivierungsenergie zum Durchlaufen beider Übergangszustände sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion klein, erfolgt eine rasche Equilibrierung von Reaktanten und Produkten und man spricht von thermodynamischer Kontrolle. Verhindert jedoch eine hohe Aktivierungsbarriere das Passieren des Übergangszustandes eines oder beider Reaktionskanäle in erheblichem Maße, so bezeichnet man dies als das Vorliegen kinetischer Kontrolle. Im Allgemeinen wird bei einer gegebenen Reaktion bei tiefer Temperatur kinetische Kontrolle vorherrschen, da nur wenige Reaktanten genug Energie besitzen, um die Übergangszustände sowohl für Hin- als auch Rückreaktion zu durchlaufen. Edukte und Produkte befinden sich nicht im Gleichgewicht und es wird kinetisch kontrolliert das Produkt gebildet, dessen Übergangszustand die geringere Aktivierungsenergie besitzt. Somit kann auch das thermodynamisch benachteiligte Produkt, im Beispiel aus Abb.2 die Enol-Form, bevorzugt gebildet werden. Bei höheren Temperaturen hingegen besitzt der Großteil der Reaktanten und Produkte ausreichend Energie, um die Übergangszustände in beiden Richtungen zu durchlaufen, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dies bewirkt, dass das thermodynamisch stabilere Produkt entsprechend der Gleichgewichtslage bevorzugt gebildet wird.

Möchte man das Produktverhältnis verändern, so ist dies durch Kontrolle der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung möglich. Ist das Verhältnis der beiden Übergangszustandsenergien unabhängig von der Temperatur, so sollte sich im zuvor aufgeführten Beispiel bei niedrigen Temperaturen die Enol-Form bevorzugt bilden, obgleich sie thermodynamisch weniger stabil ist. Verursacht wird dies durch den energetisch günstiger liegenden Übergangszustand hin zur Enolform. Entspräche die Lage der Übergangszustände jedoch der thermodynamischen Stabilität der beiden konkurrierenden Produkte, so wäre die Enol-Form auch bei niedrigen Temperaturen benachteiligt und somit durch keine Reaktionsführung in ausreichenden Ausbeuten zu bilden.

Neben der Reaktionsführung bei hoher bzw. niedriger Temperatur bietet auch der Einsatz eines Katalysators die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu beeinflussen. Dies kann gegenüber der Variation der Temperatur von Vorteil sein. Wird der Aldehyd als Produkt gewünscht, so muss – bei energetischen Verhältnissen wie sie in Abb.2 vorliegen – eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bewirkt werden, da dieser thermodynamisch stabiler ist. Erreichen kann man dies durch einen Katalysator, der die Aktivierungsbarrieren beider Übergangszustände soweit herabsetzt, dass der Großteil der Edukte und Produkte ausreichend Energie besitzt, um die Übergangszustände in beiden

Richtungen zu durchlaufen. Wird hingegen das thermodynamisch weniger stabile Enol gewünscht, so darf keine Einstellung des Gleichgewichts erfolgen.

Vorteil der Beeinflussung der Reaktion durch den Katalysator gegenüber der Steuerung durch die Temperatur ist, dass das Verhältnis der Energien der beiden Übergangszustände verändert werden kann. Auch wenn bei nicht katalysierter Reaktionsführung die Lage der Übergangszustände der thermodynamischen Stabilität der beiden konkurrierenden Produkte entspräche und somit bei keiner Temperatur die bevorzugte Bildung der Enol-Form erzielt werden kann, so ist dies mit Hilfe eines Katalysators gegebenenfalls möglich. Hierbei muss die Energie des Übergangszustands zur Enolform relativ zum Übergangszustand zur Aldehydform abgesenkt werden, so dass sich ein Energieprofil ähnlich dem in [Abb.2](#) ergibt. Wird die Reaktion nun bei moderaten Temperaturen geführt, so dass trotz Verwendung des Katalysators keine vollständige Gleichgewichtseinstellung erfolgen kann, sollte kinetisch kontrolliert die Enolform gebildet werden.

Die in dieser Arbeit untersuchte Hydrierung von Acrolein kann an Silberkatalysatoren als einfache Parallelreaktion von Acrolein und Wasserstoff zum gewünschten Allylalkohol und dem Nebenprodukt Propanal aufgefasst werden. ^[1,19,20] Bei anderen Katalysatorsystemen ist dies generell nicht zulässig, da auch die verbliebene Doppelbindung im Molekül von Allylalkohol und Propanal noch zum gemeinsamen Folgeprodukt Propanol hydriert werden kann. ^[21,22,23,24]

1.3 Hydrierung

Formal kann die Hydrierung als eine Anlagerung von zwei Elektronen und zwei Protonen (entstanden aus einem Molekül Wasserstoff) an ein Substrat aufgefasst werden. Die Hydrierung stellt demnach einen Redoxprozess dar. Abhängig davon, ob und wie Elektronen und Protonen kombiniert werden, können verschiedene Arten der Hydrierung unterschieden werden. ^[25] Die sequentielle Übertragung von einem Elektron, Proton, Elektron und Proton wird beobachtet, wenn in Ammoniak gelöstes Natrium oder Lithium für die Hydrierung eingesetzt wird. Bei einer radikalischen Hydrierung wird zweimal jeweils simultan ein Elektron und Proton, also ein Wasserstoffatom übertragen. Bei der ionischen Hydrierung werden simultan zwei Elektronen und ein Proton, also ein Hydrid-Ion, transferiert, wobei diesem Prozess eine Protonierung vor- ^[26] oder nachgeschaltet ^[25] ist. Bei der Hydrierung einer Substanz wird Wasserstoff an eine Doppelbindung, z.B. eine C=C- oder eine C=O-

Bindung des Moleküls angelagert. Mitunter können auch beide Funktionalitäten im gleichen Molekül vertreten sein, wie dies bei Acrolein der Fall ist. Vom Katalysator wird dann eine selektivitätsdirigierende Wirkung in der Art erwartet, dass nur eines der beiden reaktiven Zentren im Molekül mit Wasserstoff reagieren kann.

1.4 Steuerung der Selektivität

Generell wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden, wobei sich der Katalysator bei ersterer im selben Phasenzustand wie Reaktanten und Produkte und bei letzterer in einer anderen befindet. Bei einer heterogen katalysierten Reaktion entstehen reaktionsfreudige Oberflächenverbindungen, beim homogenen Pendant reaktive Katalysatorkomplexe. Unabhängig von der Wahl des Katalysators wird jedoch ein Ziel der Katalyse bei konkurrierenden Parallelreaktionen immer sein, überwiegend das gewünschte Produkt zu bilden. Abhängig von den Marktgegebenheiten kann es notwendig werden, das Produktverhältnis zugunsten eines anderen der beteiligten Produkte zu verändern. Hierzu ist es notwendig, die Faktoren, die zur selektiven Bildung eines der möglichen Produkte führen zu verstehen, um flexibel auf die Nachfrage reagieren zu können. Wie muss der Katalysator verändert werden, damit das gewünschte Produkt gebildet wird? Die Möglichkeiten hierzu sind mannigfaltig: Auswahl des Trägermaterials und der Aktivkomponente, Variation der Präparationsbedingungen oder Zusatz von Promotoren, um nur einige zu nennen. Bei einer homogen katalysierten Reaktion kann die Produktverteilung mitunter nur durch die Wahl geeigneter Liganden in die gewünschte Richtung gelenkt werden. ^[27]

1.5 Methoden der Charakterisierung

Um einen tieferen Einblick in die heterogene Katalyse, das Themengebiet der vorliegenden Arbeit, zu gewinnen und ein prognostisches Verständnis für die Entwicklung entsprechender Katalysatoren zu erlangen, ist es notwendig, die Vorgänge an einer Katalysatoroberfläche unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Hierzu ist der Einsatz von *in situ*-Methoden ([lat.], an Ort und Stelle) erforderlich. Auch an Einkristallen im Hochvakuum kann eine Festkörperoberfläche an Ort und Stelle, *in situ*, untersucht werden, während eine Reaktion an ihr abläuft. Ein solches Experiment würde jedoch nur zur einer Charakterisierung fern ab von den tatsächlichen, z.B. in der Industrie vorherrschenden

Reaktionsbedingungen, führen. In diesem Zusammenhang spricht man von der sog. Druck- bzw. Materiallücke. ^[9,20,28,29,30] Ergebnisse aus dem UHV-Bereich (Ultrahochyakuum) können mit wenigen Ausnahmen nicht ohne weiteres auf technische Hochdruckbedingungen übertragen werden (Druck-Lücke); andererseits bilden wohldefinierte Einkristallsysteme die Komplexität eines technischen Katalysators nur unzureichend ab (Material-Lücke). ^[9,20,28] Modellsysteme erfüllen häufig nicht die Mindestanforderungen für eine katalytische Umsetzung, ihnen fehlt sozusagen die „Elementarzelle der katalytischen Aktivität“. Die Ursachen hierfür sind vielfältig. So können sich bei erhöhtem Druck neue Phasen bilden, deren Existenz bei niedrigeren Drücken aus thermodynamischen Gründen nicht möglich war; des Weiteren laufen an in Reaktionen eingesetzten Katalysatoren dynamische Prozesse ab, die zu einer Oberflächenmodifikation führen, wohingegen im Bereich der „surface science“ statische Idealsysteme vorliegen. ^[9,28] Auch die Heterogenität von Metall/Trägerkatalysatoren stellt einen wichtigen Unterschied gegenüber beispielsweise Einkristallsystemen dar. ^[20] Daher muss als Grundsatz für Modellsysteme gelten: So einfach wie möglich, so komplex wie nötig.

Von entscheidender Bedeutung zur Überwindung der Druck- und Materiallücke sind Fortschritte bei den Charakterisierungsmethoden; der Einsatz von Photonen statt Elektronen als Sonden bzw. Signale bei *in situ*-Methoden spielt eine wichtige Rolle. ^[9,20] Die Charakterisierung eines Katalysatormaterials, dessen Komplexität der des technischen Katalysators entspricht, ist beispielsweise durch *in situ*-DRIFTS („Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy“) bei atmosphärischem Druck durch den Einsatz einer entsprechenden Messzelle möglich. Unabhängig davon, ob die Methode statisch, im Fluss, in diffuser Reflexion oder in Transmission betrieben wird, kann die Infrarotspektroskopie wertvolle Dienste bei der Identifizierung der beteiligten reaktiven Spezies an der Katalysatoroberfläche leisten. So ist es möglich, Umlagerungen zu registrieren, da Umlagerungsprodukte mitunter andere Absorptionsbanden zeigen als die adsorbierten Ausgangsubstanzen. Die Methode kann durch eine nachgeschaltete Analytik, z.B. ein Massenspektrometer (MS), ergänzt werden.

Die während eines Reaktionsschritts aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge ist ebenfalls eine wichtige Information zur Charakterisierung eines Katalysators. Mit Hilfe der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) sind beispielsweise differentielle Adsorptionswärmen der Wasserstoffadsorption zugänglich. Hieraus lassen sich unter anderem die Bindungsenthalpien einer Metall-Wasserstoffbindung bestimmen. Zur Ermittlung verlässlicher Daten ist eine nachgeschaltete Analytik im Gegensatz zur DRIFTS nicht

optional sondern unentbehrlich, da die ermittelten Wärmemengen nicht unmittelbar zweifelsfrei zugeordnet werden können. Sowohl die Adsorption von Wasserstoff als auch die Reduktion einer Katalysatoroberfläche führen zur Detektion exothermer Vorgänge. Wird an einem nachgeschalteten Massenspektrometer (MS) nach einem Wasserstoffpuls kein Wasser detektiert, so können die am DSC ermittelten Wärmemengen zur Bestimmung von Wasserstoff-Adsorptionsenthalpien verwendet werden.

Zum Verständnis der an einer Katalysatoroberfläche ablaufenden Vorgänge sind auch Methoden geeignet, die nur bei stark vermindertem Druck eingesetzt werden können. Da sich beispielsweise der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche stark von einem Experiment unter Reaktionsdruck unterscheidet, sind die Ergebnisse jedoch nicht ohne weiteres übertragbar. Dennoch können solche Experimente sinnvoll sein, wenn z.B. festgestellt werden soll, ob ein Edukt dissoziativ adsorbieren kann oder nicht. Eine leistungsfähige Methode ist die „Temporal Analysis of Products“ (TAP). Hierbei werden im Hochvakuum Pulse einer Substanz über einen Katalysator geführt, dessen Materialkomplexität einem technischen Katalysator entsprechen kann. Aus dem am MS detektierten Antwortsignal können wertvolle Rückschlüsse zur Wechselwirkung der Substanz mit der Katalysatoroberfläche gezogen werden.

Häufig wird bei katalytischen Experimenten im Gegensatz zu Vergleichsexperimenten ohne Katalysator eine ausgeprägte Induktionsperiode beobachtet, bevor ein stationärer Zustand erreicht wird. Dies kann darauf hindeuten, dass sich die Katalysatoroberfläche beim Kontakt mit allen Komponenten des betrachteten Reaktionssystems verändert und der Katalysator erst danach einen stationären Zustand erreicht. Veränderungen der Katalysatormorphologie können ausgeprägt sein und lassen sich durch mikroskopische Methoden dokumentieren. Geeignete Verfahren sind REM (Rasterelektronenmikroskopie) oder TEM (Transmissions-elektronenmikroskopie).

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Einführung in das Netzwerk der Selektivhydrierung

Die folgende Abb.3 gibt einen Überblick über Teile des komplexen Netzwerks der Hydrierung von Acrolein bzw. mögliche Isomerisierungsreaktionen von Reaktionsintermediaten; auf die Darstellung wird im Weiteren Bezug genommen werden.

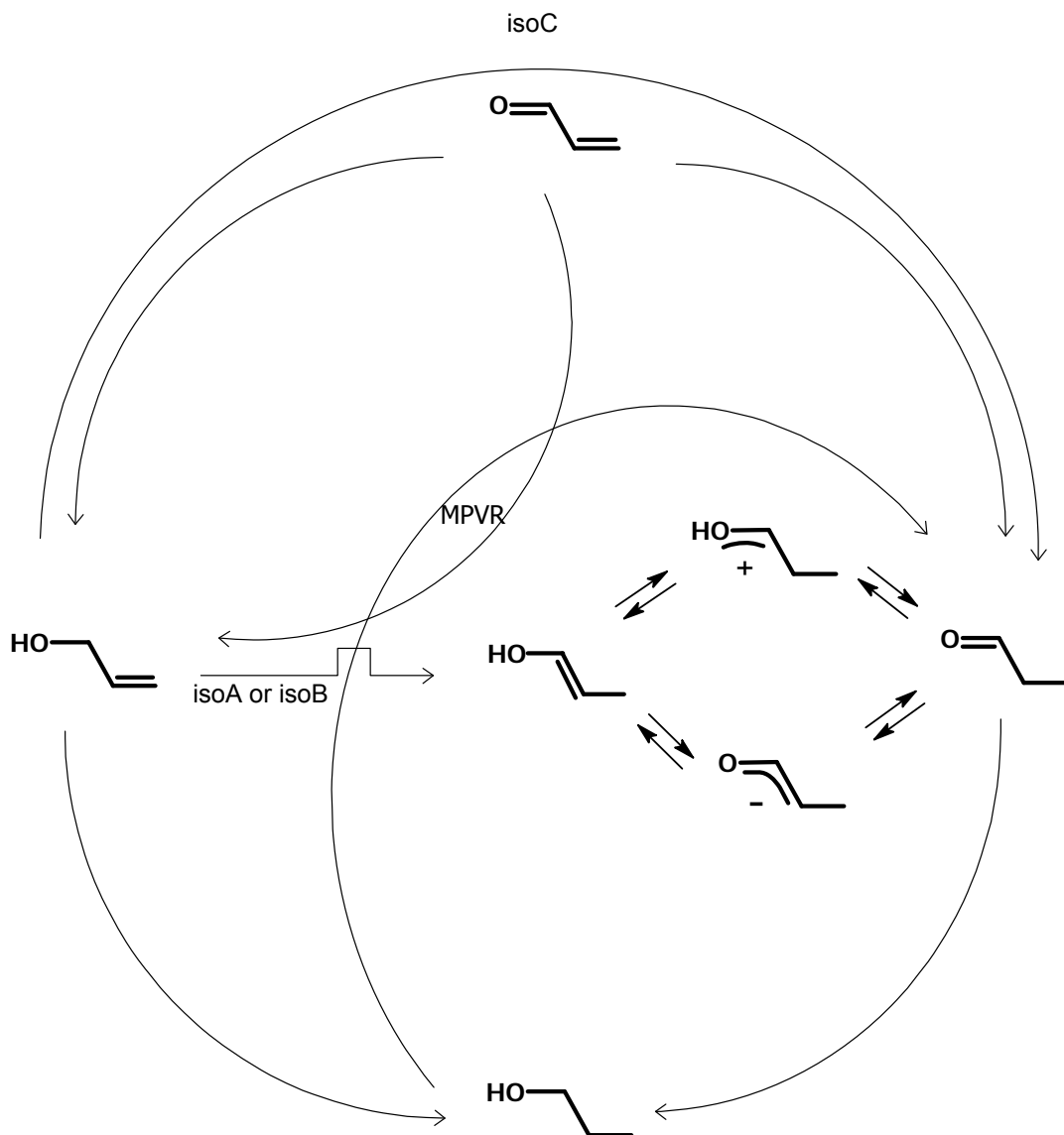


Abb.3 Teile des Reaktionsnetzwerks der Acroleinhydrierung
isoA: π -Allyl-Metallhydrid-Mechanismus, isoB: Metallhydrid-Additions-Eliminierungs-Mechanismus, isoC: „interner Redox“-Mechanismus (bez. isoA-C s. [Abb.121](#) und [Abb.122](#));
MPVR: Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion

Der Stand der Wissenschaft und Technik wird wie folgt gegliedert: Zunächst wird die Literatur, geordnet nach Einflussfaktoren auf die Selektivität in der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen, zusammengefasst. Anschließend werden mögliche Wege zur Darstellung von Allylalkohol skizziert; besondere Bedeutung wird der selektiven Hydrierung von Acrolein beigemessen. Der Literaturraum wird für Silber- und Goldkatalysatoren auch auf die Hydrierung der Klasse der α,β -ungesättigten Verbindungen erweitert. Ein weiterer Abschnitt wird Aldolkondensationen sowie silberkatalysierten C-C-verknüpfenden Reaktionen gewidmet. Die Wasserstoffaktivierung spielt eine zentrale Rolle bei der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen. Da während dieser Arbeit vorwiegend Ag/SiO₂-Katalysatoren eingesetzt worden sind, wird die Wechselwirkung von Wasserstoff mit trägerfreiem Silber, reinem Träger und der Kombination von beiden, d.h. Silber-Trägerkatalysatoren, beschrieben. Abschließend wird der Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung u.a. auf die Wasserstoffaktivierung an Silberkatalysatoren zusammengefasst.

2.2 Einflussfaktoren auf die Selektivität in der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen

2.2.1 Einführung

α,β -ungesättigte Verbindungen besitzen zwei reaktive Zentren im Molekül, die olefinische Doppelbindung und die Carbonylgruppe. Nur die Hydrierung der C=O-Doppelbindung führt zu den gewünschten ungesättigten Alkoholen, bei der Hydrierung der C=C-Bindung werden gesättigte Aldehyde erhalten; die Hydrierung beider Funktionalitäten im Molekül führt zu gesättigten Alkoholen. Somit kann als erste Anforderung an den Katalysator die Unterdrückung von Folgereaktionen genannt werden. Ist dies der Fall, kann man die Hydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen als „einfache“ Parallelreaktion auffassen, bei der die Hydrierung der C=C- mit der der C=O-Doppelbindung konkurriert. Als Schwierigkeit erweist sich, dass die Reaktivität der C=O- für die Hydrierung generell kleiner als die der C=C-Bindung ist. ^[31-36] Ein effizienter Katalysator und eine entsprechende Reaktionsführung müssen die Reaktivität der C=C-Doppelbindung vermindern und/oder die der Carbonylbindung erhöhen. Im Folgenden werden nun wesentliche Faktoren, die die Selektivität bei der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen beeinflussen, kurz vorgestellt. Viele Faktoren können nicht unabhängig voneinander erfasst werden; so beeinflussen beispielsweise Substituenten oder die Reaktionsbedingungen (z.B. Druck) auch die Adsorbatgeometrie.

2.2.2 Adsorbatgeometrie

Im Zusammenhang mit der selektiven Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen sind unzählige Reaktionsintermediate und deren Adsorptionsgeometrie an der Katalysatoroberfläche postuliert worden. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Art der Bindung zum Katalysator (π - oder σ -), der Haptizität des gebildeten Komplexes und der wechselwirkenden Doppelbindung (ggf. beide). ^[1,31,33,34,37-94] Die nachfolgende Abb.4 zeigt eine Auswahl typischer Adsorptionsgeometrien.

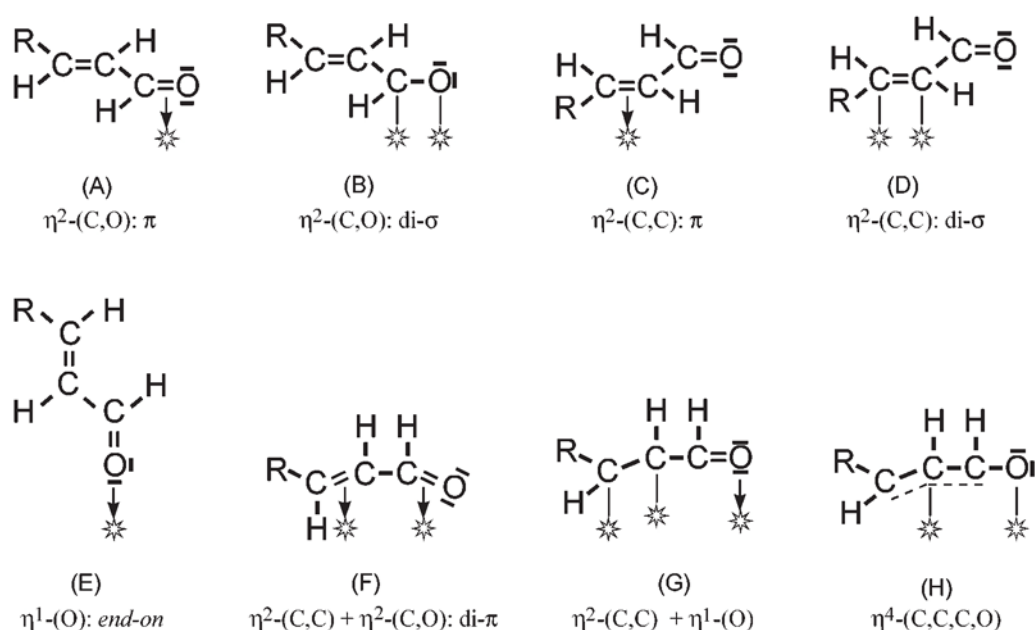


Abb.4 Entnommen aus Ref. ^[33]. Adsorbatgeometrien α,β -ungesättigter Verbindungen

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Adsorbatgeometrie ist der Druck. Bei niedrigem Druck und daher geringer Bedeckung wird vorwiegend eine flache Orientierung der Moleküle an der Oberfläche angenommen; die Wechselwirkung erfolgt über mehr als nur eine der beiden Doppelbindungen im Molekül (η^3 bzw. η^4). ^[1,20,44,45,55,77] Es wird vermutet, dass bei einer höheren Oberflächenbedeckung an Acrolein (höherer Druck) eine eher aufrechte Adsorptionsgeometrie eingenommen wird, da die adsorbierten Moleküle untereinander wechselwirken; dabei würde nur noch eine der beiden Doppelbindungen durch die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche aktiviert (η^2). ^[1,20,44,55,77,95] Der sterische Einfluss durch Anwesenheit von Substituenten an der C=C-Doppelbindung wird separat diskutiert werden (Abschnitt 2.2.9).

2.2.3 Metall

Die bei der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen eingesetzte Metallkomponente hat maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität. Iridium- oder Osmiumkatalysatoren führen mehr oder weniger selektiv zum ungesättigten Alkohol, wohingegen Palladium, Rhodium und Nickel unselektiv oder wenig selektiv sind. Platin, Ruthenium und Cobalt sind moderat selektiv. [31,34,96,97,98] Silber- und Goldkatalysatoren weisen in der selektiven Hydrierung eine ungewöhnlich hohe Selektivität zu ungesättigten Alkoholen auf. Diese Materialien werden später en detail vorgestellt.

2.2.4 Zweitmetall- und Zweitmetallkationzusätze

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, um die Metallkomponente durch Zusätze von Zweitmetallen bzw. Zweitmetallkationen zu modifizieren und somit eine höhere Selektivität bei der Bildung ungesättigter Alkohole zu erreichen. Die Wirkung dieser Zusätze wird unterschiedlich diskutiert. Beim sog. Ensemble-Effekt (geometrischer Effekt) wird der Oberflächenanteil des aktiven Basismetalls durch das inaktive Zweitmetall herabgesetzt. Neben dieser reinen „Verdünnung“ [99] basiert das Konzept der Ensembles auf der Annahme, dass die Adsorption von Reaktionsintermediaten der katalytischen Reaktion mehr als ein Oberflächenatom beansprucht. [100] Die sukzessive Erhöhung des inaktiven Elementanteils würde somit zu einer Verminderung der aus einer bestimmten Anzahl benachbarter Atome bestehenden Ensembles führen. [100] Reaktionen, die eine höhere Anzahl benachbarter Oberflächenatome erfordern, werden durch den inaktiven Elementzusatz stärker benachteiligt als Reaktionen, die nur ein Oberflächenatom erfordern. [99,101] Im Zusammenhang mit dem Ensemble-Effekt wird diskutiert, dass eine Partitionierung der Metalloberfläche auch durch nichtmetallische Zusätze erreicht werden kann. [31]

Bereits die chemische Intuition lässt vermuten, dass ein M-Atom oder ein M-Atomensemble in einer Matrix aus M-Atomen nicht die identischen Eigenschaften aufweisen wird wie in einer Matrix einer Legierung aus M- und N-Atomen. [99] Der Einfluss der chemischen Umgebung des M-Atoms wird als sog. Liganden-Effekt (elektronischer Effekt) diskutiert. [31,99] Der Zusatz eines elektropositiven Metalls kann dazu führen, dass dieses Metall als Elektronen-Donor-Ligand wirkt und die Elektronendichte am Basismetall erhöht. Dadurch kann die Wechselwirkung mit der C=C-Bindung erniedrigt und die Reaktivität der C=O- relativ zur C=C- Bindung erhöht werden. [34,102]

Neben der verminderten Aktivierung der C=C-Bindung ist auch eine verstärkte Aktivierung der C=O-Bindung möglich. Dies ist dann der Fall, wenn das elektropositive Metall als Lewis-

acides Zentrum für die Aktivierung der C=O-Bindung über ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff fungiert. ^[34] Neben diesen Effekten wird auch eine selektive Blockierung von aktiven Zentren durch das Zweitmetall diskutiert. Dies ist relevant, wenn eine Parallelreaktion mit unterschiedlichen Aktivzentren für die verschiedenen Reaktionspfade vorliegt. Für den Fall der Hydrierung von Acrolein an Au-In/ZnO-Katalysatoren wurde festgestellt, dass Indium überwiegend auf den Flächen der Goldpartikel abgeschieden wurde. ^[35] Die Erhöhung der Selektivität im Vergleich zum Einsatz von Au/ZnO-Katalysatoren wird durch die selektive Blockierung der für die Propanalbildung verantwortlichen Au-Flächen durch Indium verursacht; die freibleibenden Kanten der Goldpartikel führen hingegen weiterhin zur Bildung des gewünschten Allylalkohols. ^[35]

Auch zur Unterdrückung von Folgereaktionen kann ein Zweitmetallzusatz erfolgen, ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Lindlar-Katalysator ^[103,104] bei der Selektivhydrierung von Alkinen zu (Z)-konfigurierten Alkenen. Hier führt der Zusatz von Pb zum Pd/CaCO₃-Katalysator zu einer Blockierung von Zentren, die eine unselektive (schnelle) Hydrierung des Substrats bewirken. ^[105,106] So können mit dem Lindlar-Katalysator selektiv Dreifachbindungen hydriert werden, ohne dass in der Ausgangsverbindung vorhandene oder während der Hydrierung gebildete Doppelbindungen angegriffen werden; durch den Zusatz von Chinolin kann die Selektivität weiter erhöht werden. ^[103]

Abschließend sei auf einige Beispiele aus der Literatur verwiesen. Vielfältige Zweitmetall- und Zweitmetallkationzusätze für die Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen sind bekannt, unter anderem Sn, Ge, Fe, Zn, Ga, Pb, Sb, In, Ag, Cu, V, Ti, Na, Ce, Mg, Mn, Ni, KOH, NaOH oder Na-Alkoholate. ^[1,32,33,35,46,53,54,62,65,70,80,87, 90,92,93,94,96,102,107-185]

2.2.5 Nichtmetallische Zusätze

Neben der Verwendung von Zweitmetall- sind auch diverse nichtmetallische Zusätze beschrieben, die die Selektivität in Richtung des ungesättigten Alkohols lenken sollen. ^[31,34] Ähnlich wie beim Ensemble-Effekt wird eine Partitionierung der Oberfläche in kleinere Bereiche diskutiert. ^[31] Neben einer unselektiven Vergiftung der Katalysatoroberfläche kann beim Ablauf einer Parallelreaktion mit unterschiedlichen Aktivzentren auch eine selektive Vergiftung erfolgen. Beispielsweise lassen sich Zentren für die Hydrogenolyse an Platinoberflächen selektiv blockieren und diese unerwünschten Reaktionen so während des katalytischen Reformings unterdrücken. ^[186,187,188]

Neben sterischen Effekten durch den Platzbedarf der fest am Katalysator bindenden Substanzen sind auch bei den nichtmetallischen Zusätzen elektronische Einflüsse zu

berücksichtigen. ^[34] Geeignete Nichtmetalladditive sind Phosphine, Arsine, Amine, Schwefel, ^[63,66,78,91] Carbonsäuren, ^[189] Chloride, ^[164,190,191,192] Acetylen, CO, ^[21,177] und mitunter Reaktionsintermediate. ^[34,42] Auch der Einsatz von Pyridin und Piperidin, ^[96] Pyrrol, Dicyclopentadien und Furan, ^[193] Chlormethanen, ^[194] SO₂, ^[195,196] CS₂ ^[21] oder Thiophen ^[34,42,177,195-203] ist zu erwähnen.

2.2.6 Trägereinfluss

Neben dem Metall selbst kommt der Auswahl eines geeigneten Trägermaterials besondere Bedeutung zu: Die im Katalysator enthaltenen Metallnanopartikel wechselwirken mehr oder weniger stark mit dem Trägermaterial; die Extrema reichen hierbei von einer gewünscht minimalen (PtFe/BN ^[166]) bis hin zu einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung (s.u.).

Yoshitake und Iwasawa befassen sich mit der Deuterierung von Acrolein an Platin auf verschiedenen Trägern. ^[38] Während die Deuterierung von Acrolein an Pt/TiO₂, Pt/Y₂O₃, Pt/ZrO₂ und Pt/CeO₂ zu Allylalkohol und Propanal führt, wird bei Pt/SiO₂ und Na/Pt/SiO₂ nur die Bildung von Propanal beobachtet. Bei derartigen Vergleichen muss allerdings sorgfältig geprüft werden, ob alle Einflussfaktoren (Partikelgröße etc.) für die zu vergleichenden Materialien wirklich identisch sind. Ein Beispiel mit Hinweisen auf Trägereinfluss ist beim Vergleich von Platin auf amorphen Kohlenstoff- bzw. Graphitträgern gegeben. ^[34] Die höhere Selektivität zu Zimtalkohol von Pt/Graphit gegenüber Pt/C(amorph) wird einer höheren Elektronendichte an den Metallpartikeln zugeschrieben, die die Wahrscheinlichkeit der Hydrierung der C=C-Bindung verringert. Auch Davydov und Mitarbeiter ^[204,205] untersuchen den elektronischen Einfluss des Trägermaterials auf die CO-Adsorption an verschiedenen Ag-Katalysatoren. Im Gegensatz zu Ag/SiO₂ und Ag/Al₂O₃ konnte im Falle von Ag/MgO keine Adsorption von CO festgestellt werden. Interpretiert wird dies anhand eines Elektron-Donor-Einflusses des stark polaren MgO-Trägers. Coq et al. finden für Ru/ZrO₂ gegenüber Ru/Al₂O₃ eine erhöhte Selektivität zum ungesättigten Alkohol. ^[62] Weiterhin werden Ru-Katalysatoren mit unterschiedlichem Trägermaterial (Graphit, SiO₂, TiO₂) verglichen. ^[136] Der Einfluss der Acidität des Trägermaterials wird Hájek et al. ^[206] an Ru/Zeolith-Katalysatoren und von Claus und Mitarbeitern ^[207] anhand von Silberkatalysatoren mit variierendem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis untersucht.

Auch die Reduzierbarkeit von Trägermaterialien wird als Einflussfaktor diskutiert. ^[1,33,34,37,65,72-74,76,96,134,136,143,145,152,156,157,162-164,168,169,191,208-228] Für Platinmetalle auf TiO₂ ist bekannt, dass nach einer Hochtemperaturreduktion (ca. 500°C) die Chemisorptionsfähigkeit für CO oder H₂ stark eingeschränkt ist. Dies wird einer starken Metall-Träger-

Wechselwirkung (Strong Metal-Support Interaction, SMSI [229,230]) zugeschrieben. Als Ursache dieses Effektes wird eine Dekorierung der Metalloberfläche durch Diffusion von partiell reduziertem Trägeroxid (TiO_x), die Bildung von chemischen Bindungen zwischen Metallatom und Ti^{3+} -Kationen, eine Beeinflussung des elektronischen Zustandes der Metallkristallite durch das Trägermaterial oder die Bildung von intermetallischen Phasen angesehen. [231]

2.2.7 Präparation

Neben dem Trägermaterial selbst sind unzählige Faktoren bekannt, die bei der Präparation eingestellt werden können. Unter anderem kann die Wahl der Präkursoren [96] oder die Art der Aufbringung auf ein Trägermaterial [1,95] Einfluss auf die erzielbaren Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol haben. Nach der incipient-wetness-Methode präparierte Ag/SiO₂-Katalysatoren besitzen z.B. kleinere Partikelgrößen verglichen mit Silberkatalysatoren, die nach einer Fällungsmethode hergestellt wurden; nach incipient-wetness-Präparation werden auch höhere Selektivitäten zu Allylalkohol in der Hydrierung von Acrolein gefunden. [1,95] Daneben kann die Vorbehandlung des dargestellten Katalysators eine Rolle spielen, die Wahl der Reduktions- und Calcinationsbedingungen oder eine Alterung des Katalysators sind zu nennen. [34,96,232] Auch eine mögliche Sauerstoffvorbehandlung vor dem Einsatz in der Katalyse kann einen Einfluss auf die erzielbare Aktivität und Selektivität haben. [1,95,233,234] Nach der oxidativen Behandlung nicht nachreduzierte Silberkatalysatoren weisen eine höhere Aktivität bei gleichzeitig verringerter Selektivität zu Allylalkohol auf. [20,235] Durch die oxidative Vorbehandlung kann es zu Veränderungen am Katalysator kommen (vgl. Abschnitt 2.5.4.), im Falle von Silberkatalysatoren wurde beispielsweise eine Verringerung der mittleren Partikelgröße gefunden. [20,235] Eine auf die Sauerstoffbehandlung folgende Reduktionsperiode führt zu erhöhten Selektivitäten zu Allylalkohol bei leicht erhöhtem Umsatz. [20,235]

2.2.8 Reaktionsbedingungen

Die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen beeinflusst die Selektivität in der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen. Als Beispiele hierfür seien Druck, [1,19,34,45,95] Temperatur, Gas- oder Flüssigphasenreaktion, Reaktorauswahl, Anfangskonzentration des Substrats oder Desaktivierung genannt. [96] Daneben werden Lösungsmittel- [34,75,96,182,206] und Sinterungseffekte [1] diskutiert. Von besonderer Bedeutung für die Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen ist der Druck. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Selektivhydrierung von

Acrolein an Silberkatalysatoren unterhalb von $p \approx 100$ mbar ausschließlich Propanal gebildet wird; hingegen wird bei Drücken oberhalb von $p = 20$ bar eine hohe Selektivität zu Allylalkohol erzielt. ^[20] Begründet wird dies mit der bereits erwähnten druckabhängigen Adsorbatgeometrie (Abschnitt 2.2.2). Bei niedriger Temperatur und hohem Druck werden im Falle von Silberkatalysatoren die höchsten Selektivitäten zu Allylalkohol erzielt (vgl. [Tabelle 20](#)).

2.2.9 Substituenteneinfluss

Ein Weg, die relative Reaktivität der C=O- gegenüber der C=C-Doppelbindung zu erhöhen, besteht darin, ein Acroleingerüst einzusetzen, das an der C=C-Bindung substituiert ist. ^[1,22,31,33,34,40,41,44,46,60,64,88,91-93,96,117,126,158,236-238] Generell führen sperrige Substituenten an der C=C-Bindung zu erhöhten Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol. Dies wird vielfach damit begründet, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten an der C=C-Bindung deren Aktivierung an der Katalysatoroberfläche erschweren. Die Carbonylgruppe bleibt hingegen weitgehend unbeeinflusst, wodurch die relative Reaktivität dieser Gruppe erhöht wird. Maßgeschneiderte biomimetische Katalysatorsysteme basierend auf Zeolithen sind synthetisiert worden, um der C=C-Bindung den Zugang zum verwendeten Aktivmetall in den Poren des Trägers nicht zu ermöglichen. ^[34,239,240,241] Diese Systeme erinnern an eine Enzymtasche mit Wechselwirkung nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip und zeigen, wozu die moderne Katalyseforschung konzeptionell und präparativ in der Lage ist.

2.2.10 Schutz der C=C-Gruppe

Der positive Effekt einer Substitution ist mitunter nicht einsetzbar, da das gewünschte Produkt keine derartigen Substituenten enthalten soll. Hier kann die bevorzugte Hydrierung der C=O-Bindung durch einen temporären chemischen Schutz der C=C-Bindung vor der Hydrierung erzielt werden. Ein Beispiel, unter anderem für unsubstituiertes Acrolein, ist in der Patentliteratur beschrieben worden. ^[242] Hierbei wird die C=C-Bindung des Acroleins durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen geschützt. Die im Addukt entstehende C=C-Doppelbindung ist in das aromatische System inkorporiert und somit geschützt, wodurch die Carbonylfunktion mit üblichen Hydrierkatalysatoren selektiv hydriert werden kann. Das an der C=O-Bindung hydrierte Diels-Alder-Addukt wird in Umkehrung seiner Bildung zersetzt und gibt die geschützte C=C-Bindung wie auch das eingesetzte Anthracen wieder frei. Somit wird Acrolein selektiv zum Allylalkohol hydriert.

2.2.11 Struktursensitivität

Unter Struktursensitivität versteht man die Abhängigkeit von Aktivität bzw. Selektivität von strukturellen Parametern (Partikelgröße und -form) der Nanopartikel. ^[20] Sehr kleine Partikel können beispielsweise Zentren aufweisen, die auf großen Partikeln nur untergeordnet vorhanden sind – und umgekehrt. ^[31,243-248] Es ist denkbar, dass Morphologie und Größe der Metallpartikel auf einem Träger auch die Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen beeinflusst. Obgleich Galvagno und Mitarbeiter die Selektivhydrierung von Citral ^[249] bzw. Zimtaldehyd ^[250] an Ru/C als strukturinsensitiv beschreiben, sind viele Fälle bekannt, bei der die Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen struktursensitiv ist. Cordier et al. berichten beispielsweise, dass an bestimmten Pt-Einkristalloberflächen selektiv Allylalkohol oder Propanal gebildet wird; ^[40,60] auch Claus und Mitarbeiter ^[19,35,149,209,220,251-253] konnten zeigen, dass die selektive Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen an Gold- und Silberkatalysatoren struktursensitiv ist. Hierbei wurde bei einigen Goldkatalysatoren eine gegensätzliche Struktursensitivität von Aktivität und Selektivität festgestellt: Bei verringerter Partikelgröße nimmt die Aktivität zu, während die Selektivität in gleicher Richtung abnimmt. ^[251] Bei bimetalischen Au-In/ZnO-Katalysatoren konnte mit Hilfe von TEM nachgewiesen werden, dass das Indium vorwiegend auf den Flächen der Au-Nanopartikel abgeschieden wurde. ^[20,35] Freibleibende Ecken und Kanten (niedrig koordinierte Oberflächenplätze) wurden als aktiv für die Allylalkoholbildung identifiziert, die für die Propanalbildung verantwortlichen Flächen waren teilweise blockiert. ^[20,35] Im Falle von Silberkatalysatoren konnte festgestellt werden, dass die Aktivität im Gegensatz zur Selektivität strukturinsensitiv ist; die Selektivität zu Allylalkohol sinkt dagegen bei verschiedenen Ag/SiO₂-Katalysatoren mit der steigenden Partikelgröße (Tabelle 25). ^[20] Da sich der relative Anteil der exponierten Ecken-, Kanten- und Flächenatome mit der Partikelgröße ändert, sollte die Bildung von Allylalkohol bei Ag/SiO₂-Katalysatoren daher bevorzugt an niedrig koordinierten Ecken- und Kantenplätzen erfolgen. ^[20] Bezüglich der Einflüsse der Struktursensitivität im Zusammenhang mit der selektiven Hydrierung dieser und anderer α,β -ungesättigter Verbindungen sei auch auf weitere Beispiele der Literatur verwiesen. ^[34,52,59,61,96,117,121,136,160,190,232,236,237,254-256]

2.2.12 Isomerisierung

Isomerisierungsreaktionen von Allylalkohol zu Propanal (Abb.3, isoA, isoB, isoC) sind von zahlreichen Autoren beschrieben worden. ^[23,34,39,48,59,222,257-273] Taskinen und Laine berichten, dass ein Propenylether um 16,4 kJ/mol stabiler als sein isomerer Allylether ist; ^[274]

thermodynamisch betrachtet sollte daher die Allyl→Propenyl-Umwandlung begünstigt sein. Zwei Mechanismen für die Übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung einer Allyl- zu einer Propenyleinheit sind etabliert: ^[275] auf der einen Seite (Abb.121, isoA) der π -Allyl-Metallhydrid-Mechanismus, ^[276,277,278,279] andererseits (Abb.121, isoB) der Metallhydrid-Additions-Eliminierungs-Mechanismus. ^[275] Daneben ist auch ein weiterer Isomerisierungs-Mechanismus mit einer α,β -ungesättigten Carbonylspezies als Intermediat ^[263,275,280] (vgl. ^[281,282]) möglich. Ein solcher Mechanismus wird als „interner Redox“-Mechanismus bezeichnet (Abb.122, isoC).

Die Isomerisierung einer Allyl- in eine Propenyleinheit ist ein Teil der Isomerisierung (isoA/isoB) von Allylalkohol zu Propanal; dieser Reaktionspfad muss von einem Katalysator unterdrückt werden, der die selektive Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol ermöglichen soll. ^[33,283] Wang und Chiang berichten von der Aktivierung einer Allylgruppe und Reaktion zu Allen, beobachten aber keine Anzeichen für eine Allyl-/Propenylisomerisierung an Ag(111). ^[284]

2.2.13 Produktdesorption

Loffreda et al. schlagen in neueren theoretischen Studien vor, dass die Selektivität zu Propanal bei der Hydrierung von Acrolein an Pt(111) auf einer hohen Desorptionsbarriere von Allylalkohol basiert. ^[50,56,58] Khanra et al. kommen bei theoretischen Rechnungen zur Hydrierung von Acrolein an Ag(111) und Pt(111) zu ähnlichen Ergebnissen. ^[67] Kliewer et al. konnten hingegen in einer SFG-VS-Studie (Sum-frequency generation vibrational spectroscopy) an Pt(111) experimentell keine Adsorption von Allylalkohol unter Reaktionsbedingungen nachweisen. ^[85] Auch Lim et al. kommen in theoretischen Rechnungen zum Ergebnis, dass im Falle von Silberkatalysatoren die Desorption von Allylalkohol unter üblichen Reaktionsbedingungen leicht erfolgen sollte. ^[285]

2.3 Darstellung von Allylalkohol

Allylalkohol ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Parfümindustrie; daneben lassen sich seine Ester zu Kunstharzen polymerisieren. ^[286] Die erste Darstellung von Allylalkohol erfolgte 1856 durch Cahours und Hofmann ausgehend von Allyliodid. ^[287] Tollens und Mitarbeiter beschreiben 1870 eine Präparationsmethode ausgehend von Glycerin und Oxalsäure. ^[288,289,290] In frühen mechanistischen Untersuchungen wird berichtet, dass

intermediär verschiedene Oxalsäureester bzw. durch deren Zersetzung entstandene Ameisensäureester eine Rolle spielen. ^[291,292]

Im Labor lässt sich Allylalkohol durch die Umsetzung von Glycerin mit Ameisensäure darstellen. ^[293] Intermediär wird dabei ein Ameisensäureester gebildet, und die Entstehung von Allylalkohol soll auf einer Hydridwanderung beruhen; ^[286] das Verfahren ist patentiert worden. ^[294] Neuere mechanistische Untersuchungen der Reaktion von Glycerin mit Ameisensäure schließen die Dehydratisierung zu Acrolein und anschließende Reduktion der Carbonylgruppe durch Hydridwanderung aus. ^[295] Eine weitere Darstellungsmöglichkeit des Allylalkohols beruht mechanistisch auf einer Hydridübertragung: die sog. Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPVR). ^[286,296] Acrolein wird dabei in hohen Ausbeuten selektiv durch Hydridtransfer von 2-Propanol oder Ethanol reduziert. ^[297,298,299] Als Katalysatoren werden Magnesiumoxide, ^[43,300,301] Seltenerdmetall-Oxide ^[302,303] oder ZrO₂, HfO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂ und Ta₂O₅ ^[304] verwendet. Vorgenannte Reaktion führt auch zur Bildung von Allylalkohol als Nebenprodukt der Tischtschenko-Reaktion ^[286] von Acrolein zu Allylacrylat. ^[305,306] Auf dem Wege einer MPVR gelingt analog die selektive Umsetzung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol, dabei wird SnO₂/MCM-41 ^[307] als Katalysator und Isopropanol als Hydridüberträger verwendet. Auch die Selektivhydrierung von Citral in einer MPVR an zeolithischen Katalysatoren ist beschrieben worden. ^[308] Die MPVR besitzt den Vorteil einer hohen Selektivität; in einem Molekül vorhandene C=C-Bindungen werden nicht angegriffen. ^[286,296] Als Nachteil der MPVR ist die Bildung eines Koppelprodukts wie Aceton zu nennen. In der Organischen Chemie ist die MPVR weitgehend durch die Reduktion mit LiAlH₄, NaBH₄ und deren Derivaten zurückgedrängt worden. Allerdings können Nucleophile bei α,β -ungesättigten Verbindungen entweder in einer 1,2- oder einer 1,4-Addition reagieren. Die Produktverteilung hängt dabei von der Natur des Nucleophils, der Struktur der Carbonylverbindung und den Reaktionsbedingungen ab. ^[25] Durch geeignete Wahl dieser Bedingungen lässt sich Acrolein auch durch NaBH₄ oder LiAlH₄ selektiv zu Allylalkohol umsetzen. ^[309]

Die Reduktion von Acrolein kann daneben auf elektrochemischem Wege ^[310] geschehen, es kommen Cu-, Pb-, HgPb- oder Zn-Elektroden zum Einsatz, wobei verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt dient. ^[118] Es wird berichtet, dass der Zusatz von Eisensulfat, ^[310] Eisenchlorid ^[118] oder Zinkacetat ^[118,310] zur Elektrolytlösung die Addition von Wasserstoff an die C=C-Bindung erschwert und die Anlagerung an die C=O-Bindung erleichtert. Fenton beschreibt die Darstellung von Allylalkohol durch Decarbonylierung von Butyrolacton ^[311] in Anwesenheit von Pd-, Rh- oder Ir-Salzen. Allylalkohol lässt sich auch durch Oxidation von

Propen oder Propen-/Propangemischen mit „Sauerstoff-enthaltenden Gasen“ in Anwesenheit geschmolzener Metallnitrate ($M = \text{Li, Na, K, Cs, Mg, Ca}$) herstellen. ^[312] In einem anderen Verfahren wird Propargylalkohol zu Allylalkohol hydriert. ^[313,314] Weiterhin ist Allylalkohol durch die thermische oder katalytische Spaltung von 2-Acetoxypropanol zugänglich. ^[315] Letzteres lässt sich aus Vinylacetat durch katalytische Umsetzung mit CO und H_2 und anschließende Hydrierung darstellen; Vinylacetat ist aus Ethen, O_2 und Essigsäure oder Ethin und Essigsäure zugänglich. ^[315] Neben diesen Verfahren ist die Darstellung von Allylalkohol durch Dehydratisierung von Propandiolen an CeO_2 -Katalysatoren berichtet worden. ^[316,317] Die technische Gewinnung von Allylalkohol kann durch alkalische Hydrolyse von Allylchlorid erfolgen. ^[286,287,318,319,320] Der Prozess ist durch die Koppelproduktbildung benachteiligt. Neben diesem Verfahren besteht die Möglichkeit der katalytischen Isomerisierung von Propylenoxid an Al_2O_3 , TiO_2 bzw. Thoriumoxid, ^[321] an Li_3PO_4 ^[322-328] (bzw. Li_3AsO_4 ^[329]) unter anderem mit variierendem Inertanteil, z.B. SiO_2 ^[286,287] oder an Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten von $\text{Mg, Ca, Ba, Zn, Li, Co, Cu, Ni, Zr}$. ^[330] Eine andere technische Darstellungsmethode beruht auf der Hydrolyse ^[287,331,332] oder Methanolyse ^[333,334,335,336] von Allylacetat. Dieses wird durch Gasphasenreaktion von Propen, Essigsäure und Sauerstoff unter Einsatz eines Pd -Katalysators dargestellt. ^[337,338,339,340,341] Alternativ ist die Oxidation von Propen an Selen- oder Telluroxiden in einer wässrigen Lösung einer aliphatischen Carbonsäure (z.B. Essigsäure) zum entsprechenden Allylcarboxylat beschrieben worden. ^[342,343] Allylacetat ist auch durch Pyrolyse von Propylenglycol-Diacetat bei 500°C zugänglich. ^[344] Propylenglycol-Diacetat wird dabei durch Veresterung von Propylenglykol mit Essigsäure oder durch Reaktion von Propylenoxid in siedender Essigsäure jeweils mit Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Abschließend sei die Selektivhydrierung von Acrolein zur Darstellung von Allylalkohol genannt. Eine Vielzahl an Varianten dieses Verfahrens soll nun zusammengefasst werden.

2.4 Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen

2.4.1 Selektivhydrierung von Acrolein

2.4.1.1 Silberkatalysatoren

In der Patentliteratur wird der Einsatz von Ag-Cd- , ^[345-352] Ag-Cd-Zn- ^[353] oder anderer Ag- Legierungen ^[130,135] in der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol beschrieben. Nagase et al. diskutieren die Verwendung von Ag- und $\text{Ag-Zn(1:1)-Katalysatoren}$ ($S = 90\%$;

X = 70%); durch geeignete Promotoren (Fe^{3+}) lassen sich noch höhere Selektivitäten zu Allylkohol realisieren (S = 95%; Umsatz geringfügig vermindert).^[272] Vanderspurt setzt Ag-Cd/SiO₂ in der Selektivhydrierung von Acrolein ein (ca. 35 bar/ 150°C) und erzielt Selektivitäten zu Allylkohol von S = 76% bei einem Umsatz von X = 99%; die Bedeutung der Legierungsbildung wird betont.^[21] Födisch befasst sich in seiner Dissertation^[354] mit der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Allylkohol an Ag/SiO₂- und Ag/Al₂O₃-Katalysatoren, Steinhauer^[355] charakterisiert Ag/SiO₂-Katalysatoren mit Hilfe von TDS, REM und XRD. Der Einsatz von Silberkatalysatoren in der Selektivhydrierung mit einem umfassenden Überblick über die Adsorptionsgeometrien möglicher Intermediate ist von Claus^[33] beschrieben worden. Ag/SiO₂-Katalysatoren sind mit Hilfe von IR-Spektroskopie, Adsorptionskalorimetrie und TAP,^[19] Ag/TiO₂-Katalysatoren mittels XPS und UPS charakterisiert worden.^[220] Bei Untersuchungen zum Überbrücken der Druck- und Materiallücke sind Silber-Einkristalle, polykristallines Silber und Ag/SiO₂ eingesetzt worden.^[95] In einer *in situ*-XAS-Studie der selektiven Hydrierung von Acrolein wurden Ag(111) und Ag/SiO₂-Katalysatoren verwendet.^[45] Einflüsse von Druck, Trägermaterial^[207] und der Aktivkomponente oder einer Sauerstoffvorbehandlung^[235] auf die selektive Hydrierung von Acrolein an verschiedenen Silberkatalysatoren werden in der Literatur^[1] diskutiert. Die dabei verwendeten Katalysatoren sind mit Hilfe von IR-Spektroskopie, DSC, XPS und TAP charakterisiert worden. Der Einsatz von Ag/SiO₂ ist ebenfalls in einer experimentellen und modellbasierten Studie dokumentiert.^[356]

Die Verwendung von Ag-In/SiO₂ gestattet die Hydrierung von Acrolein mit hohen Selektivitäten zu Allylkohol,^[107,108,135] XANES- und EXAFS-Untersuchungen sind an Ag/SiO₂ und Ag-In/SiO₂ durchgeführt worden.^[32] Khanra et al.^[67] beschreiben theoretische Rechnungen zur selektiven Hydrierung von Acrolein an Ag(111)-Oberflächen.

2.4.1.2 Platinkatalysatoren

Obgleich klassische Hydrierkatalysatoren wie Pt bei der Hydrierung von Acrolein vorwiegend Propanal als Produkt liefern, lässt sich die Selektivität zu Allylkohol durch Modifikation des Pt-Katalysators (Desaktivierung oder Zweitmetallzusatz) deutlich erhöhen.^[31,33,34,177] Marinelli und Ponc beschreiben beispielsweise die Modifizierung von Pt/SiO₂-Katalysatoren durch Acetylen, CO oder ein inaktives Metall (Sn,Cu),^[42] Sautet und Mitarbeiter führen theoretische Rechnungen zur selektiven Hydrierung von Acrolein sowohl an PtFe-^[53,102] als auch an PtSn-Systemen^[54] durch. Weiterhin widmet sich eine theoretische und experimentelle Studie der Hydrierung von Acrolein an Pt-Ni-Pt(111) und Ni-Pt-Pt(111).^[94]

Marinelli et al. diskutieren neben den Veränderungen durch Zweitmetallzusatz bei Pt-Katalysatoren in der selektiven Hydrierung von Acrolein auch den Einfluss der Größe eines Substituenten auf die Selektivität zum ungesättigten Alkohol.^[46] Auch die geeignete Wahl von Trägermaterial und Vorbehandlung kann die Eigenschaften von Pt-Katalysatoren in der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol verbessern. Hoang-Van und Zegaoui^[222] beschreiben die Verwendung von Pt/WO₃-Katalysatoren, die bei hohen Temperaturen vorbehandelt worden sind; die erreichbaren Umsätze sind hier jedoch sehr gering.^[222] Yoshitake und Iwasawa befassen sich mit der Deuterierung von Acrolein an Platin auf verschiedenen Trägerkatalysatoren.^[38] Während die Deuterierung von Acrolein an Pt/TiO₂, Pt/Y₂O₃, Pt/ZrO₂ und Pt/CeO₂ zu Allylalkohol und Propanal führt, wird bei Pt/SiO₂ und Na/Pt/SiO₂ nur die Bildung von Propanal beobachtet. Aus der Isotopenverteilung und der IR-spektroskopischen Charakterisierung der Katalysatoren werden Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Aktivzentren gezogen. Zaera und de Jesús vergleichen die Adsorptionsgeometrie von Acrolein und Crotonaldehyd an Pt(111)-Oberflächen,^[81,357] Sautet und Mitarbeiter diskutieren die Abhängigkeit der Adsorptionsgeometrie von Bedeckungsgrad und Substitution des Acroleins an Pt(111)-Oberflächen.^[44,55,77] Neben der Adsorptionsgeometrie von Acrolein an Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen^[41] wird auch die Wechselwirkung von Acrolein, Crotonaldehyd und Prenal mit Pt(111)-Oberflächen untersucht.^[88] In neueren Studien hingegen diskutieren Sautet und Mitarbeiter eine hohe Desorptionsbarriere des Allylalkohols als Grund für die selektive Hydrierung von Acrolein zu Propanal an Pt-Oberflächen.^[50,56,58] Khanra et al. vergleichen die Acroleinhydrierung an Pt(111)- und Ag(111)-Oberflächen.^[67]

2.4.1.3 Goldkatalysatoren

Der Einsatz von Au/TiO₂ und Au/ZrO₂ in der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol und deren Charakterisierung mit TEM/HREM, EPR, und UV/Vis-DRS wird von Claus et al.^[253] beschrieben. Des Weiteren sind Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/SiO₂, Au/ZnO, Au/Al₂O₃/Al und Au-In/ZnO u.a. mit Hilfe von TEM, EPR und XPS untersucht worden.^[149,252,358,359,360] Eine experimentelle und modellbasierte Studie zur Acroleinhydrierung beschäftigt sich mit der Verwendung von Au/SiO₂- bzw. Au/ZrO₂-Katalysatoren;^[356] daneben existieren theoretische Rechnungen zum Einsatz von AuOH/ZrO₂.^[86] Mohr befasst sich in seiner Dissertation^[52] mit Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in der Hydrierung von Acrolein an Gold-Träger-Katalysatoren. Die Hydrierung von Acrolein an Au/ZrO₂-, Au/TiO₂- und Au-In/ZnO-Katalysatoren hat als Test-Reaktion

gedient, um verschiedene Aspekte der Struktursensitivität zu untersuchen. [35,251] Neuere theoretische Rechnungen zur Selektivhydrierung von Acrolein an Indium-modifizierten Goldoberflächen ergänzen die vorgenannten experimentellen Befunde. [178]

2.4.1.4 Sonstige Katalysatoren

Die Selektivhydrierung von Acrolein zu Allylalkohol an Iridiumkatalysatoren ist in der Literatur beschrieben worden. [22,283] Yoshitake et al. verwenden Ir/Nb₂O₅ in der selektiven Hydrierung von Acrolein, mögliche Adsorptionsgeometrien und elektronische Effekte werden diskutiert. [37] Schimpf et al. setzen Ir/TiO₂, Ir/SiO₂, Ir/C und Ir/Al₂O₃ in der selektiven Hydrierung von Acrolein ein, [221] Coq et al. verwenden Ir/Al₂O₃-Katalysatoren. [59] Hutchings und Mitarbeiter untersuchen den Einfluss von Thiophen und SO₂ auf die Acroleinhydrierung an Co/SiO₂ [23,24] und Cu/Al₂O₃ [200] mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Weiterhin beschäftigt sich eine theoretische Studie mit der Acroleinhydrierung an reinen und S-bedeckten Cu(111)-Oberflächen [91] und Ando et al. beschreiben die Hydrierung von Acrolein an Co/Al₂O₃ mit geringer Selektivität zu Allylalkohol. [361]

In der Patentliteratur wird die selektive Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol an CdCu-, [362,363] CdZn-, [287] Cd- oder Cd-/Cu-haltigen Katalysatoren, [364,365,366,367,368] AlCdCu-Legierungen, [369,370,371,372] an diversen gemischten Oxiden wie MgO-ZnO und MgO/Kupferoxid, [300,373] an Rh-Katalysatoren [374] oder an Re-Trägerkatalysatoren [375] beschrieben. Auch die Darstellung von Allylalkohol aus Acrolein durch Reaktion mit Cd und einer Säure in einer wässrigen Lösung ist dokumentiert; [376] man vergleiche hier auch die bereits erwähnten elektrochemischen Reduktionsverfahren (s. 2.3).

Rylander und Steele beschreiben den Einsatz von Os/C- und Os/Al₂O₃-Katalysatoren, die Hydrierung von Acrolein liefert Allylalkohol in hohen Ausbeuten (bis zu Y = 73%). [123] Luo et al. führen theoretische Rechnungen zur Hydrierung und Hydroformylierung von Acrolein an einem Rhodiumkomplex durch; [49] Joubert und Delbecq widmen sich in einer theoretischen Studie der Acroleinhydrierung an einem Ru-Komplex. [377] Coq et al. vergleichen Pt-, Ir-, Ru-, Ni-, und Co-Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acrolein, als Trägermaterial wird jeweils Al₂O₃ verwendet. [59] Der Einfluss von Substituenten am Acroleingerüst oder Zweitmetallzusätzen bei Ru/Al₂O₃-Katalysatoren wird ebenfalls beschrieben. [126] Schimpf et al. berichten über den Einsatz von Ruthenium in kohlenstoffbeschichteten Mikrostrukturreaktoren in der Hydrierung von Acrolein. [378] Vanderspurt beschreibt die Verwendung von Re-Katalysatoren zur selektiven Hydrierung von Acrolein und homologer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen. [21,379]

2.4.2 Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen

Den Literaturraum der selektiven Hydrierung von Acrolein auf homologe α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen wie Crotonaldehyd, Zimtaldehyd, Prenal, Methacrolein, Citral, etc. zu erweitern, würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Hier sei auf einschlägige Übersichtsartikel ^[31,34,380] verwiesen, insbesondere Ref. ^[96] gewährt einen umfassenden Überblick über mögliche Katalysatorsysteme. Dennoch soll kurz auf geeignete Silber- und Goldkatalysatoren eingegangen werden; dabei ist zu beachten, dass eine Vielzahl der zuvor bei der Selektivhydrierung von Acrolein aufgeführten Katalysatoren (Abschnitt 2.4.1) auch die Hydrierung homologer α,β -ungesättigter Verbindungen gestattet.

2.4.2.1 Silberkatalysatoren

Die Verwendung von Ag als Promotor von Pt-Katalysatoren, die in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd oder Zimtaldehyd eingesetzt werden, ist in der Patentliteratur beschrieben worden. ^[122] Citral kann an Ag-In/SiO₂ selektiv hydriert werden, ^[150,151] Ag-Kolloide werden in der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd, Citral und Blattaldehyd eingesetzt. ^[381] Claus et al. beschreiben die Verwendung von Ag/SiO₂ in der Selektivhydrierung von Crotonaldehyd und charakterisiert den Katalysator durch Physisorption, *in situ*-ESCA-Experimente und Transmissionselektronenmikroskopie. ^[382] Nagase et al. ^[383] schildern den Einsatz von Ag-MnO₂/Al₂O₃·5AlPO₄-Katalysatoren in der Flüssigphasenhydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol, wobei Selektivitäten von etwa 70% bei vollständigem Umsatz erreicht werden. Durch den Zusatz von Zweitmetallen werden an M-Ag/SiO₂-Katalysatoren Selektivitäten zu Crotylalkohol von bis zu 85% erzielt. ^[159] Ag/SiO₂ findet ebenfalls Anwendung in der selektiven Hydrierung von Citral; ^[384,385] die Präparation des Katalysators kann ausgehend von einem Silber(I)-carboxylat erfolgen. Bailie und Hutchings ^[202] verwenden S-modifiziertes Ag/ZnO in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd und Coq et al. ^[136] beschreiben den Einsatz von RuAg/Al₂O₃ in der Selektivhydrierung von Zimtaldehyd.

2.4.2.2 Goldkatalysatoren

Die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd kann an Au/CeO₂, ^[89,226,386,387] Au/SiO₂, ^[388] Au/Al₂O₃, ^[388,389] Au/Fe₂O₃, ^[389] Au/TiO₂ ^[79,388] oder Au bzw. Au-In auf mesoporösen Trägermaterialien ^[390] erfolgen; Mertens et al. diskutieren den Einsatz von Au-Kolloiden in der Selektivhydrierung von Crotonaldehyd, Methacrolein und anderen α,β -ungesättigten

Carbonylverbindungen. ^[167,391] Weiterhin ist die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd an S-modifiziertem Au/ZnO ^[202,203] bekannt. Bailie und Hutchings beschreiben ebenfalls den promotierenden Effekt von Schwefel in der Selektivhydrierung von Crotonaldehyd an Au/SiO₂, Au/ZnO und Au/ZrO₂. ^[198] In der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd werden Au/Eisenoxid-, ^[389,392] Au/Al₂O₃-, ^[389,393] Au/SiO₂ bzw. Au/ZrO₂ ^[394] und Au/Mg_xAlO-Katalysatoren ^[395] verwendet. Shibata et al. ^[396] setzen Gold-Zirkonium-Legierungen in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd und Methacrolein ein, Milone et al. verwenden Au/Fe₂O₃- ^[397,398] und Au/Al₂O₃- Katalysatoren ^[399] in der Selektivhydrierung von Citral bzw. Zimtaldehyd.

2.5 Wechselwirkung von Ag , Träger und Ag/Träger mit Wasserstoff

Die Verwendung von Silber in der Oxidationskatalyse ist bekannt; ^[400-418] wie zuvor beschrieben worden ist, lässt sich jedoch auch die Selektivhydrierung von ungesättigten Aldehyden wie Acrolein, Crotonaldehyd oder Citral silberkatalysiert durchführen. Um Klarheit über die Rolle des Silbers in der selektiven Hydrierung zu erhalten, muss man zunächst verstehen, wie Wasserstoff überhaupt an Silberkatalysatoren wie Ag/SiO₂ aktiviert wird. Die Dissoziation von Wasserstoff an reinen Silberoberflächen ist – wie durch theoretische Rechnungen ^[419,420,421,422] bestätigt wird – ein endothermer Prozess. Die Aktivität eines Katalysators verändert sich häufig beim Kontakt mit allen Komponenten des Reaktionssystems; dies ist an einer ausgeprägten Induktionsperiode in den katalytischen Messungen erkennbar. Im Fall des Silbers muss beispielsweise die Affinität zu Sauerstoff berücksichtigt werden, wobei nicht nur eine Sauerstoffvorbehandlung erheblichen Einfluss haben kann. Während der Reaktion sind Reaktionskomponenten (z.B. Acrolein) zugegen, die eine mögliche Sauerstoffquelle darstellen. Es ist bekannt, dass die Rauheit einer Silberoberfläche durch sauerstoffinduzierte Facettierung erhöht werden kann (vgl. 2.5.4); ebenso können auch die elektronischen Eigenschaften des Silbers durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 7.4.2.6). Dies kann zu einer verstärkten Wechselwirkung mit Wasserstoff führen, wie theoretische Rechnungen ^[422,423,424] zeigen.

Der Stand der Wissenschaft und Technik zur Wasserstoffaktivierung wird nachfolgend in vier Bereiche gegliedert: die Wechselwirkung von Wasserstoff mit trägerfreiem Silber, mit reinem Träger und mit Silber-Trägerkatalysatoren. Sauerstoff ist elementar mit Silbersystemen verbunden und wird ein wiederkehrendes Thema in dieser Arbeit sein. Der vierte Teilbereich wird deshalb dem Einfluss von Sauerstoff auf Silberkatalysatoren gewidmet.

2.5.1 Wechselwirkung von trägerfreiem Silber mit Wasserstoff

Die Wechselwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff mit reinem Silber ist von vielen Autoren mit der Kernaussage beschrieben worden, dass trägerfreie Silberkatalysatoren mit Wasserstoff im Vergleich zu Sauerstoff nur schwach interagieren.

Benton und Elgin ^[425] wie auch Benton und Drake ^[426,427] zeigen, dass keine messbare Adsorption von Wasserstoff an metallischem Silber stattfindet. Greeley und Mavrikakis vergleichen in einer theoretischen Studie die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Übergangsmetallen, wobei Au, Ag und Cu Wasserstoff nur sehr schwach binden. ^[428]

Muzykantov et al. ^[429] untersuchen die Wirkung von Wasserstoff auf den Isotopenaustausch von Ethylen an pulverförmigen Silberkatalysatoren. Dieser Katalysator ist inaktiv für den Isotopenaustausch, im Gegensatz dazu wird jedoch ein promotierender Effekt auf den Isotopenaustausch durch geringe Mengen Wasserstoff (oder Sauerstoff) an Ag/SiO₂ gefunden. Avouris et al. ^[430,431] beschreiben die molekulare Adsorption von Wasserstoff an Silberfilmen und Ag(111)-Oberflächen. Zhukov et al. ^[432] berichten, dass Wasserstoffmoleküle bei Raumtemperatur an Silber-Einkristalloberflächen nicht dissoziativ adsorbieren, Dús and Nowicka ^[433] erklären dies mit dem gefüllten d-Band von Silber.

Auf der anderen Seite beschreiben Mikovksy et al. ^[434] den H₂-D₂-Austausch an Kupfer-, Gold- und verschiedenen Silberkatalysatoren. Hierbei werden messbare Austauschgeschwindigkeiten für Silber nur bei erhöhten Temperaturen (330-400°C) beobachtet; Sauerstoffverunreinigungen scheinen einen positiven Effekt zu haben. Die geringe Aktivität von Silber im Vergleich zu Nickel, Palladium oder Platin wird auch hier der Auffüllung des d-Bands beim Übergang von der 10. zur 11. Gruppe des Periodensystems zugeschrieben.

Nur wenige Autoren machen Angaben zur Löslichkeit von Wasserstoff in Silber. Subramanian ^[435] fasst die Literatur zur Löslichkeit von Wasserstoff in Silber bei Temperaturen oberhalb von 400°C zusammen. Lewis ^[436] berichtet von einer nur geringen Löslichkeit von Wasserstoff in Silber über einen weiten Temperatur- und Druckbereich. Kluthe et al. ^[437] bezeichnen die Wasserstofflöslichkeit in reinem Silber ($c_H \sim 10^{-14}$ H/Ag bei 23°C) als vernachlässigbar.

2.5.2 Wechselwirkung von reinem Träger mit Wasserstoff

Der H₂-D₂-Austausch an Al₂O₃ und SiO₂ ist von mehreren Autoren beschrieben worden; die thermische Vorbehandlung der Katalysatoren ist ein wiederkehrendes Thema. 1951 beschreiben Holm und Blue ^[438] die H₂-D₂-Austauschreaktion an verschiedenen SiO₂-Al₂O₃-

Katalysatoren, der Einfluss einer thermischen Vorbehandlung wird diskutiert. Weller und Hindin ^[439] berichten von der Aktivität von zuvor getrocknetem γ - Al_2O_3 im Wasserstoff-Deuterium-Austausch. Yasumori und Ohno ^[440,441] beschreiben das Wasserstoff-Deuterium-Gleichgewicht an Aluminiumoxid, Van Cauwelaert und Hall ^[442] bestimmen die Geschwindigkeit des H_2 - D_2 -Austauschs an der Oberfläche von Al_2O_3 . Bittner et al. ^[443] führen H_2 - D_2 -Experimente an thermisch aktiviertem SiO_2 durch, Rajagopal et al. ^[444] verwenden thermisch aktiviertes SiO_2 für die katalytische Hydrierung und postulieren einen Mechanismus für die Aktivierung von Wasserstoff. Martin und Duprez ^[445] untersuchen den H_2 - D_2 -Austausch an SiO_2 , Al_2O_3 und anderen Trägermaterialien mit MS-Analytik und vergleichen die Ergebnisse mit den entsprechenden Rhodium-Trägerkatalysatoren.

Der Austausch von OH-Gruppen an der Oberfläche von Al_2O_3 und SiO_2 ist vielfach berichtet worden. Auch hier scheint die thermische Aktivierung der Materialien von Bedeutung zu sein, der H_2 - D_2 -Austausch ist mit dem $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austausch von OH-Gruppen an der Oberfläche von Al_2O_3 und SiO_2 verbunden.

Peri and Hannan ^[446] berichten vom Austausch von OH- zu OD-Gruppen an Al_2O_3 -Katalysatoren durch Deuterium bei Temperaturen oberhalb von 250°C . Carter et al. ^[447] bestimmen die Kinetik des Austauschs von OH- zu OD-Gruppen an Al_2O_3 in Gegenwart von Deuterium mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Peri ^[448] beschreibt die Umwandlung von OH- zu OD-Gruppen an SiO_2 durch D_2 bei Temperaturen oberhalb von 300°C . Knözinger und Ratnasamy ^[449] diskutieren die Aktivierung von Wasserstoff und Alkenen an Al_2O_3 . Kiss et al. ^[450] beobachten den Deuterium-Austausch von OH- zu OD-Gruppen mit IR-spektroskopischen Methoden.

2.5.3 Wechselwirkung von Silber-Trägerkatalysatoren mit Wasserstoff

Carter et al. ^[447] beobachten, dass der Austausch von OH- zu OD-Gruppen auf Al_2O_3 in Gegenwart eines Metalls (Pt) beschleunigt wird, Martin und Duprez ^[445] beschreiben einen ähnlichen Effekt im H_2 - D_2 -Austausch für verschiedene Trägermaterialien in Gegenwart von Rhodium. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit einem Katalysatorsystem, das Silber und Träger vereinigt, wie beispielsweise Ag/SiO_2 , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und Ag/TiO_2 , ist von einigen Autoren beschrieben worden.

Seyedmonir et al. ^[451] untersuchen die Chemisorption von H_2 an Ag/TiO_2 nach unterschiedlicher Vorbehandlung. Muzykantov et al. ^[429] beobachten einen promotierenden Effekt von Wasserstoff auf den Isotopenaustausch von Ethen an Ag/SiO_2 . Ehwald et al. ^[452] berichten, dass hochdisperses Silber (Ag/SiO_2) in der Lage ist, Hydrierungen zu katalysieren.

Claus und Mitarbeiter ^[1,19,33,45,95,209,382] zeigen, dass Ag/SiO₂ erfolgreich in der selektiven Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden eingesetzt werden kann; Backman et al. ^[453] bestimmen die Kinetik des H₂/D₂-Austauschs an Ag/Al₂O₃.

2.5.4 Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung des Silberkatalysators

Die Affinität von Silber zu Sauerstoff ist bekannt, ^[454,455] doch nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung des Silbers auf die Aktivierung von Wasserstoff. Trapnell ^[456] beschreibt beispielsweise, dass eine sauerstoffbehandelte Ag-Oberfläche im Gegensatz zu metallischem Silber Wasserstoff bei Raumtemperatur chemisorbiert. Auch Drake und Benton ^[427] beobachten, dass nach einer Sauerstoffvorbehandlung größere Mengen von Wasserstoff an Silberkatalysatoren adsorbiert werden können. Weiterhin zeigen Seyedmonir et al., ^[457] dass eine thermische Behandlung von Ag/SiO₂ in O₂ zu einer Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit von Wasserstoff führt. Mikovsky et al. ^[434] beschreiben signifikante Unterschiede im H₂-D₂-Austausch an einer Silberfolie und Silbergranulat. Letzteres weist eine niedrigere Aktivierungsenergie in vorgenannter Reaktion auf, die gleiche Menge an HD wird bei deutlich niedrigeren Temperaturen gebildet. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Katalysatoren wird Sauerstoffverunreinigungen zugeschrieben, Buttner et al. ^[458] berichten von ähnlichen Schwierigkeiten, den Sauerstoff vollständig aus dem Silber zu entfernen. Trapnell (s.o.) diskutiert ebenfalls eine Verbindung von H₂-Adsorption und Sauerstoff-Verunreinigungen des Silbers ^[456] (vgl. hier auch: H₂-Adsorption an Wolfram ^[459]).

Abschließend sollen nun ausgewählte Beispiele für durch Sauerstoffbehandlung und Reaktionsbedingungen verursachte strukturelle Veränderungen an Silberkatalysatoren vorgestellt werden. So beschreiben Ertl und Mitarbeiter ^[460] die Bildung von Sauerstoff- und Subsurface-Sauerstoff-Spezies an Ag(111)- und Ag(110)-Oberflächen nach Sauerstoffbehandlung bei etwa 530°C sowie eine zunehmende Oberflächenrauheit durch sauerstoffinduzierte Facettierung. Für polykristallines Silber berichten Ertl und Mitarbeiter, ^[454] dass Sauerstoff auch bei niedrigeren Temperaturen (25°C) in Silber gelöst ist und oberflächennahe bzw. Volumen-Sauerstoffspezies im Silber vorliegen. Nagy et al. ^[455] beobachten morphologische Restrukturierungen von Silberfolien nach Sauerstoffbehandlung bei 750°C und beschreiben die Bildung von zwei verschiedenen Arten von Subsurface-Sauerstoff in polykristallinem Silber. Weiterhin berichten Nagy et al. von reaktionsinduzierten Veränderungen in der Silbermorphologie bei der oxidativen Kupplung von Methan ^[408] und der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. ^[409] In einer

kombinierten HRTEM- und DFT-Studie ^[461,462] wird ferner ein Ag/SiO₂-Katalysator charakterisiert, der in der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen Anwendung findet. Aufgrund des beobachteten verringerten atomaren Abstands der zwei äußeren Silberlagen wird vermutet, dass subsurface-Sauerstoff unter die erste Ag-Atomlage der Stufe wandern kann. ^[461,462] Plischke und Vannice ^[463] untersuchen u.a. den Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die O₂-Adsorption an Ag/SiO₂-Katalysatoren und diskutieren eine mögliche Oberflächenrestrukturierung bzw. Kristallitredispersierung. Qu et al. ^[464,465] beschreiben eine Erhöhung der Aktivität in der selektiven Oxidation von CO in H₂ nach Sauerstoffvorbehandlung bei Temperaturen oberhalb von 500°C. Die Bildung von Subsurface-Sauerstoff wird beobachtet und spielt eine Rolle in dieser Reaktion; es kommt auch hier zu einer Restrukturierung der Silberoberfläche.

2.6 Aldolkondensation und C-C-verknüpfende Reaktionen

Im folgenden wird auf Aldolkondensationen und C-C-verknüpfende Reaktionen mit einer thematischen Nähe zu Silber, SiO₂ oder Acrolein eingegangen; ferner werden Aldolkondensationen als Nebenreaktionen der Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen beschrieben.

Aldolkondensationen sind präparativ sehr nützliche Reaktionen, da dadurch neue C-C-Bindungen geknüpft werden. Silber ist für seine Aktivität in C-C-verknüpfenden Reaktionen bekannt; Zaera ^[466] schreibt die hohe Kupplungseffizienz der geringen Affinität von Silber zu Wasserstoff zu, wodurch Hydrid-Eliminierungsschritte gehemmt sind. Kupplungsreaktionen von Allylspezies zu 1,5-Hexadien an Ag(110), ^[467] Rekombination von Methylspezies zu Ethan, ^[468,469] Ethylspezies zu Butan ^[470,471] und Propylspezies zu Hexan an Ag(111) ^[472] sind berichtet worden. Auch die Kupplung einer Vinylspezies zu 1,3-Butadien, einer π -Allylspezies zu 1,5-Hexadien ^[473] und die Bildung von Ethen, Cyclopropan oder Biphenyl aus geeigneten Monomeren ist an Ag(111) ^[472,474] beschrieben worden. Silber(I)-Enolate werden als reaktive Intermediate in oxidativen Kupplungsreaktionen vermutet. ^[475] Nagy et al. beschäftigen sich mit der Rolle von Subsurface-Sauerstoff in der oxidativen Kupplung von Methan an Silberkatalysatoren. ^[408,455]

Aldolreaktionen sind für eine Vielzahl von Katalysatorsystemen bekannt, für mechanistische Details sei auf Referenz ^[476] verwiesen. Eng mit dem vorliegenden System verbunden ist die Bildung von Acrolein durch Kondensation von Methanal und Ethanal. ^[477-482] Einige Katalysatoren für die Selektivhydrierung von ungesättigten Aldehyden sind auch aktiv für

Aldolkondensationsreaktionen. Bailie et al. beschreiben die Aldolkondensation von Propanal an Co/SiO₂-Katalysatoren, ^[23] die in der Hydrierung von Acrolein eingesetzt werden. Die Bildung von 2-Methyl-2-pentenal als Produkt der Aldolkondensation von Propanal wird auch während der Hydroformylierung von Ethen an Co/SiO₂ ^[483,484,485] und Rh/SiO₂ ^[485,486] beobachtet. 2-Ethyl-2-hexenal wird als Nebenprodukt durch eine Aldol-kondensation bei der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd an Cu/Al₂O₃, ^[189,193,194,200] Co/Al₂O₃, ^[193] Co/SiO₂, ^[193] Au/ZnO oder Au/ZrO₂ ^[198] erhalten. Campo et al. haben Aldolkondensationsreaktionen während der Selektivhydrierung von Crotonaldehyd an Au/HSA-CeO₂ (HSA: high surface area) beobachtet, ^[386] Coloma et al. vermuten, dass an Cu/TiO₂ eine Aldolkondensation stattfindet. ^[487] Barrault et al. finden Produkte einer Aldolkondensation in der selektiven Hydrierung von Zimtaldehyd an gemischten Oxiden, die aus Cu-Mg-Al-LDH-Präkursoren (LDH: layered double hydroxide) hergestellt worden sind. ^[488]

Alkalimetallhydroxide auf SiO₂-Trägern, z.B. CsOH/SiO₂, sind Katalysatoren für Aldolreaktionen, ^[489,490,491] Na/SiO₂ ^[492,493] oder Aluminiumoxid ^[494] sind ebenfalls geeignet. Eine Studie von Ai ^[495] ist eines der wenigen Beispiele für den Einsatz eines Aldolkondensations-Katalysators, der aus Silber (und Cäsium) auf einem SiO₂-Träger besteht. Auch an SiO₂ selbst sind Aldolkondensationsreaktionen beschrieben worden, so z.B. die Bildung von Crotonaldehyd nach Ethanaladsorption ^[496,497,498] oder die Bildung von 2-Methyl-2-pentenal ^[499,500] nach Propanaladsorption. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass diese Reaktionen bei Langzeitversuchen oder der Adsorption bei höherer Temperatur beobachtet wurden. Unabhängig davon sind zahlreiche Beispiele für die Verwendung von Silberkatalysatoren in asymmetrischen Aldolreaktionen dokumentiert. ^[476,501-507] Die Beteiligung einer Ag-Enolatspezies in diesen Aldolreaktionen wird diskutiert. ^[475,476,504--506,508]

Weiterhin wird von He und Mitarbeitern ^[509,510] eine enolische Spezies vorgeschlagen, die während der Adsorption von Ethanal an Ag/Al₂O₃ gebildet wird. Ayre und Madix haben herausgefunden, dass die C-H-Bindungsspaltung von Aceton durch Sauerstoffadsorption an Ag(110) aktiviert und dabei adsorbiertes OH und ein Acetonenolat gebildet werden, ^[511] Sim und King ^[512] bestätigen die Bildung eines Acetonenolats an zuvor oxidiertem Ag(111). Schulz und Cox diskutieren eine Enolatspezies als Intermediat der Reaktion von Acrolein mit zuvor adsorbiertem Wasserstoff an Cu₂O(100), ^[513] auch durch Oxidation von Allylalkohol bzw. 1-Propanol an Cu₂O(100) gebildetes Acrolein und Propanal wird im Reaktionsnetzwerk eine Verbindung über eine Enolatspezies zugeschrieben. ^[39] Eine Zusammenfassung der Wechselwirkung von Aldehyden und Ketonen mit verschiedenen Katalysatorsystemen und involvierte Enolatspezies ist bei Davydov ^[204] zu finden.

3 Ziel der Arbeit

Ziel der nachfolgenden Arbeit ist es, zu einem besseren Verständnis der selektiven Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen an Silberkatalysatoren beizutragen. Dabei beschäftigt sich ein wesentlicher Teil der Arbeit damit, mehr über die Wasserstoffaktivierung an Silberkatalysatoren zu erfahren. Neben der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Ag/SiO_2 und reinem Träger wird der Frage, ob eine Dissoziation von Wasserstoff an trägerfreiem Silber möglich ist, besondere Bedeutung beigemessen. Ein wiederkehrendes Thema in diesem Zusammenhang ist der Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung der Silberkatalysatoren auf die Wechselwirkung mit H_2 , da nach oxidativer Behandlung der Ag-Katalysatoren Veränderungen sowohl in katalytischen Experimenten als auch mit verschiedenen Methoden der Charakterisierung beobachtet werden. Besonderes Augenmerk ist auf die Wechselwirkung von Wasserstoff mit trägerfreiem Silber gerichtet; Experimente in einem TAP-Reaktor (temporal analysis of products) können wertvolle Hinweise auf die Lebensdauer von Spezies an der Katalysatoroberfläche geben. Allerdings sind derartige Experimente nur bei stark vermindertem Druck möglich.

Neben der Wechselwirkung der Katalysatoren mit Wasserstoff wird ein zweiter wesentlicher Bereich der vorliegenden Arbeit der IR-spektroskopischen Charakterisierung der Adsorbatstrukturen der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen gewidmet. Ziel ist hierbei, Unterschiede zwischen den Ag/SiO_2 -Katalysatoren und dem Träger selbst herauszuarbeiten und mögliche Hinweise zur Wechselwirkung von Acrolein und ähnlicher Moleküle mit Silberpartikeln des Ag/SiO_2 zu sammeln. Eine wichtige Fragestellung ist die Art der Wechselwirkung der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, da diese sowohl über die $\text{C}=\text{O}$ - als auch über die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit der Katalysatoroberfläche wechselwirken können. Da aus katalytischen Ergebnissen bekannt ist, dass Substituenten an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung einen deutlichen Einfluss auf die Selektivität zum ungesättigten Alkohol haben (vgl. Abschnitt 2.2.9), gilt es, Anhaltspunkte für derartige Effekte anhand des Vergleichs unterschiedlich substituierter Acroleingerüste und Acrolein selbst zu finden.

Es ist darüber hinaus sinnvoll, auch die Wechselwirkung der Katalysatoren mit den Produkten der Selektivhydrierung zu untersuchen, da sich in der Literatur Hinweise finden (vgl. Abschnitt 2.2.13), dass nicht nur die Adsorbatgeometrie der Edukte, sondern auch die Produktdesorption Einfluss auf die Selektivität haben kann.

Zum Erreichen dieser Zielsetzungen ist es notwendig, die geeigneten Methoden apparativ weiterzuentwickeln und für den parallelen Einsatz weitgehend zu rationalisieren

4 Methodische Aspekte

4.1 DRIFTS

4.1.1 Einführung in die Methode

Um zu verstehen, worauf die Wirkung eines heterogenen Katalysators beruht, ist es wesentlich, Reaktionsintermediate an dessen Oberfläche zu identifizieren, während die katalytische Reaktion stattfindet. Die Infrarotspektroskopie kann hierbei sehr gute Dienste leisten, da während einer Reaktion häufig funktionelle Gruppen gebildet werden, die Absorption in einem anderen IR-Bereich zeigen als die Edukte. Bei konventionellen IR-Experimenten in Transmission muss allerdings ein freitragender Pressling hergestellt werden, was zur Veränderungen am Katalysator führen kann. DRIFTS-Messungen hingegen werden in diffuser Reflexion am pulverförmigen unverpressten Katalysator durchgeführt und gestatten somit eine hervorragende Vergleichbarkeit von Charakterisierung und katalytischem Experiment. Soll der Katalysator „bei der Arbeit“ beobachtet werden, so müssen kontinuierlich alle Edukte zugeführt bzw. gebildete Produkte abgeführt werden. Dies führt zu einer weiteren Schwierigkeit, falls die Edukte oder Produkte IR-aktiv sind, da die Gasphase ebenfalls im Spektrum erkennbar wäre und ggf. Adsorbatbanden verdecken könnte. Zur Eliminierung ist eine Referenzmessung an inertem Material nötig, im Optimalfall geschehen beide Messungen unmittelbar nacheinander, hierfür ist jedoch ein spezielles Zellendesign mit Gefäßen für Probe und Referenz nötig. Durch einen geeigneten Mechanismus wird direkt nach der Probenmessung die Referenz in Messposition gebracht und ebenfalls ein Spektrum aufgezeichnet. Da im Idealfall die Gasphase in beiden Messungen gleich ist, ergibt sich ein gasphasenbereinigtes Differenzspektrum des arbeitenden Katalysators unter Gasphase.

4.1.2 Experimenteller Aufbau

Beim hier verwendeten in situ-DRIFTS-Aufbau wurde ein Zubehörsatz für Messungen in diffuser Reflexion („DR-Zubehörsatz“; „Diffuse Reflection Accessory DRP-XXX“ von Harrick) in ein konventionelles IR-Spektrometer (BRUKER IFS 55) integriert. In den DR-Zubehörsatz wurde wiederum eine patentierte Reaktionszelle ^[514] eingepasst, bei der der Wechsel zwischen Probe und Referenz durch einen Schrittmotor bei geschlossener Zelle unter Reaktionsbedingungen möglich ist. Es ergibt sich ein sehr kompakter Aufbau, die folgenden Abbildungen (Abb.5-7) sollen dies veranschaulichen.

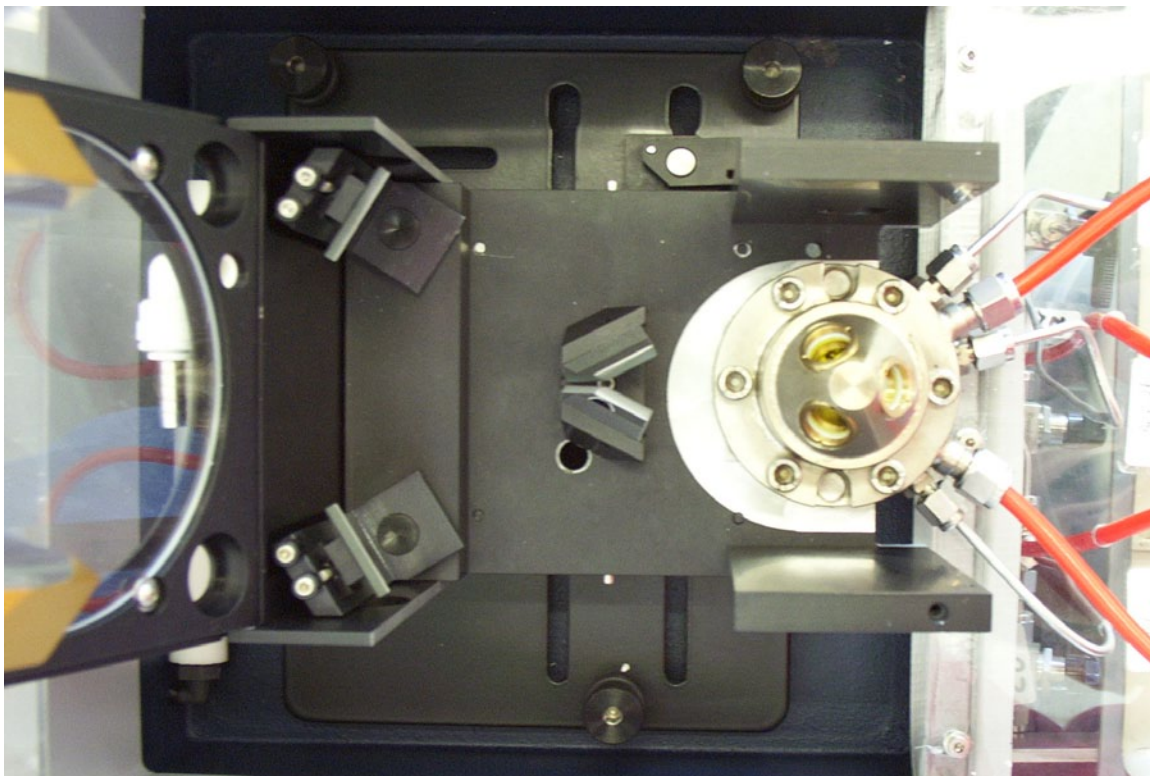


Abb.5 DR-Zubehörsatz mit eingepasster Reaktionszelle; man erkennt die vier Planspiegel des Spiegelsystems, die Spiegel der „Praying Mantis“ sind hochgeklappt (links).

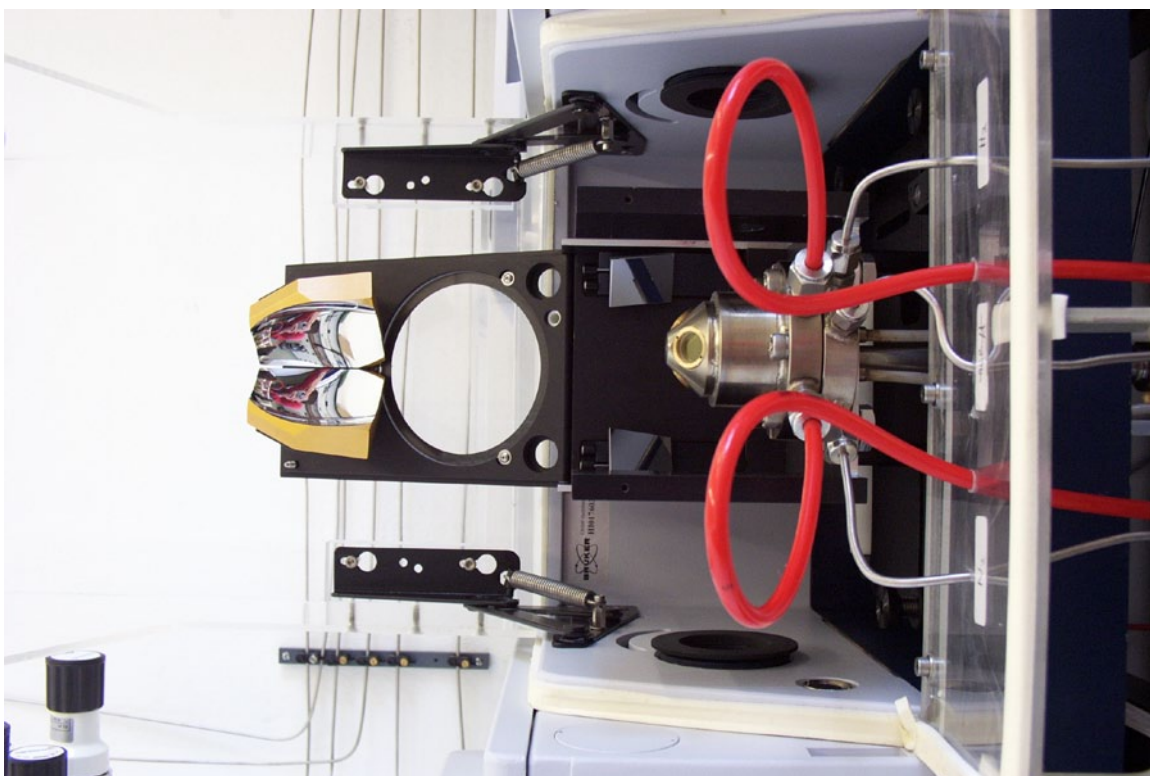


Abb.6 DR-Zubehörsatz und Reaktionszelle wurden in ein gewöhnliches FTIR-Spektrometer integriert; links ist das Herzstück des Spiegelsystems, die „Praying Mantis“, zu erkennen.

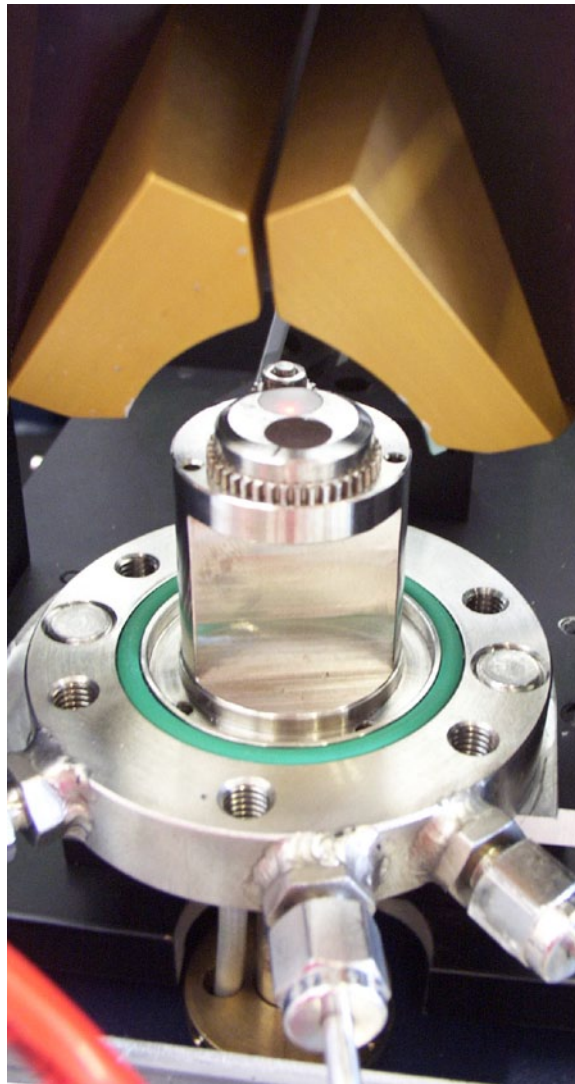


Abb.7 Blick in die geöffnete Reaktionszelle. Im Messbetrieb kann bei geschlossener Zelle zwischen Katalysatorprobe (dunkel, vorne) und Referenz (hell, hinten) gewechselt werden.

Für eine weitergehende Beschreibung der Theorie der Methode und der apparativen Gegebenheiten sei hier auf einen Übersichtsartikel ^[515] und eine vorangegangene Diplomarbeit ^[516] verwiesen, in der der grundlegende Aufbau dieses DRIFTS-Mess-Standes abgeschlossen wurde. Krauß ^[517] und Drochner ^[410] verwenden eine baugleiche Reaktionszelle, die jedoch in einen externen Strahlengang integriert ist.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von Silberkatalysatoren mit Hilfe der DRIFTS. Ähnlich wie bei der Kalorimetrie (vgl. 4.3.2) musste auch hier zunächst eine weitergehende Optimierung der Methode erfolgen.

4.1.3 Optimierung der Methode

Um Gesundheitsschädigungen durch eingesetzte Substanzen wie Acrolein auszuschließen, wurde der Aufbau um ein leistungsfähiges Abluftsystem mit ausreichender Förderleistung erweitert. Ferner wurden apparative Veränderungen getroffen, so dass neben Messungen im Gasfluss nun auch statische Experimente möglich sind. Auf Grund der besseren apparativen Gegebenheiten (Dosierung, exakte Druckmessung etc.) sind jedoch alle statischen IR-Experimente in dieser Arbeit am FHI in Berlin durchgeführt worden. Da die dort verwendete Quarz-Reaktionszelle andererseits keine Messungen im Fluss gestattet, ergänzen sich beide Methoden hervorragend.

Als weitere Veränderungen gegenüber dem Stand nach einer vorangegangenen Diplomarbeit^[516] sind die Integration einer Silikonöлтаuchung gegen eine Diffusion der Umgebungsluft in die Abluftleitung (vgl. 4.3.2.2) und die Verwendung von dünnen Fritteneinsätzen in den Probenköpfchen zu nennen. Referenzmessungen haben gezeigt, dass sich durch die Einsätze keine Veränderungen in den Spektren ergeben. Durch die Fritteneinsätze und den Einbau von Nadelventilen zur besseren Dosierbarkeit lassen sich nun auch feinpulvrige Katalysatoren problemfrei untersuchen. Die patentierte Reaktionszelle^[514] besaß zu Beginn dieser Arbeit Öffnungen im Innern der Reaktionszelle zum Ausschlagen der Heizpatronen, um den Austausch defekter Patronen zu erleichtern. Diese kritische Schwachstelle wurde festgestellt, als während des Aufheizens Kohlenwasserstoff-Banden (Montagepaste der Heizpatronen) im Spektrum erkennbar waren. Da beim Einsatz von Wasserstoff Explosionsgefahr bestanden hätte, wurden diese Öffnungen verschweißt, was allerdings den Austausch defekter Heizpatronen erschwerte. Der DRIFTS-Aufbau wurde weiterhin um einen MFC erweitert, wodurch experimentelle Limitierungen (fehlender Bypass-Betrieb des Sättigersystems etc.) beseitigt wurden und sich insgesamt der in Abb.8 dargestellte Aufbau ergibt. Darüber hinaus zeigte sich mit zunehmendem Messbetrieb, dass weitergehende Veränderungen notwendig waren. Diese werden in den folgenden Unterabschnitten beschrieben.

4.1.3.1 Temperaturkalibrierung

Nach jedem Wechsel der Heizpatronen musste eine erneute Temperaturkalibrierung erfolgen; diese wurde gegenüber den bisherigen Messungen verfeinert durchgeführt. Eines der drei ZnSe-Fenster der Reaktionszelle wurde durch Dämmmaterial ersetzt, durch dessen Mitte

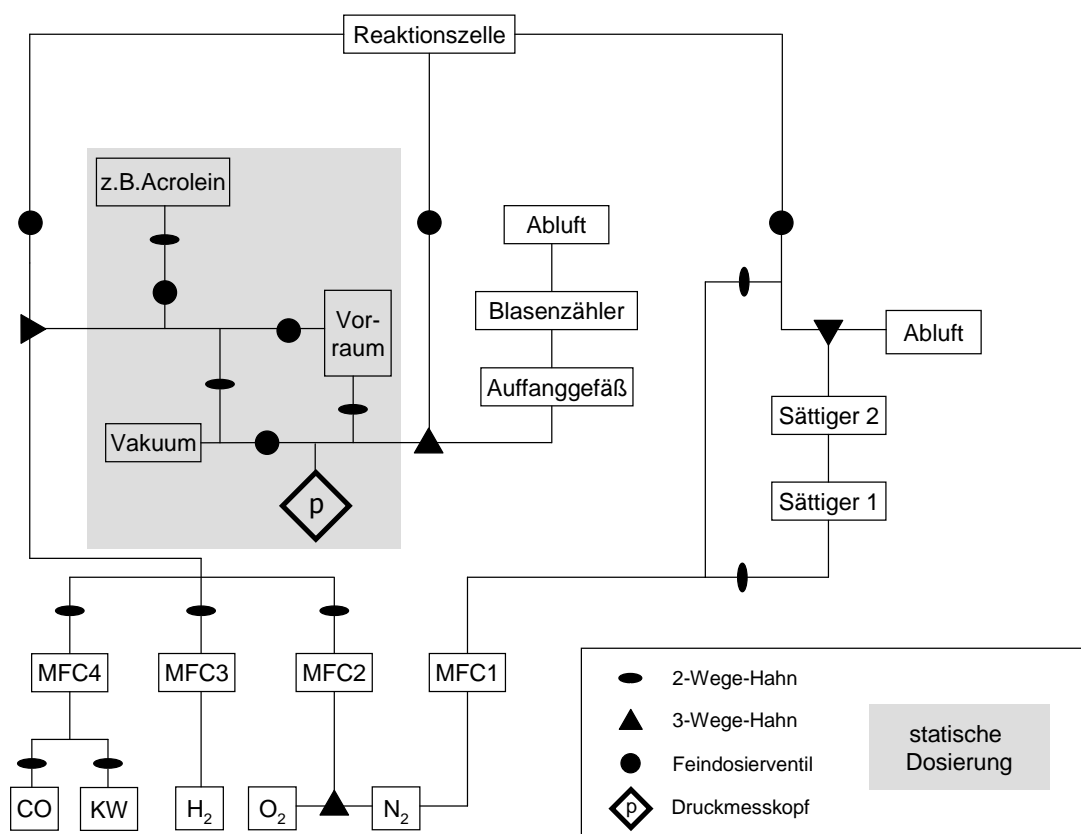


Abb.8 Schematische Darstellung der Peripherie der DRIFTS-Apparatur

wurde dann das Thermoelement in die Zelle durchgeführt. Die Spitze des Thermoelements tauchte dabei ca. 1-2 mm in das mit KBr gefüllte Probenöpfchen ein. Die Thermostattemperatur des Kühlkreislafs wurde auf 30°C festgesetzt. Die Kalibrierung erfolgte in 25°C-Schritten und ist über einen Bereich von 25°C bis 450°C (Heizpatronentemperatur) gültig. Daneben wurde eine Temperaturkalibrierung mit einer Heizrate von 5°C/min (Soll) durchgeführt. Höhere Temperaturen sind aus Sicherheitsgründen nicht zu empfehlen, da die Reaktionszelle trotz Dämmmaterial zu einer Erwärmung des Zubehörsatzes und damit der einzelnen Spiegel führt. Weiterhin hat die Erfahrung gezeigt, dass die Heizpatronen nur bis 450°C aufgeheizt werden sollten, um häufige Defekte auszuschließen, die eine vollständige Zerlegung des Aufbaus und Neujustierung des Fokus erforderlich machen.

Das beschriebene Vorgehen liefert gut reproduzierbare Kalibrierungsdaten, selbst die Messungen mit unterschiedlichen Heizpatronenpaaren ([Abb.123](#), [Abb.124](#)) führten zu ähnlichen Ergebnissen.

4.1.3.2 Beseitigung von Gasphasenartefakten

Überarbeitung des Sättigersystems

Zu Beginn dieser Arbeit war bereits ein System aus zwei in Reihe geschalteten Sättigern in die DRIFTS-Peripherie integriert (Abb.8). Hierdurch ist es möglich, Stickstoff mit Substanzen zu sättigen, die einen ausreichenden Dampfdruck besitzen. Dies gilt u.a. für Acrolein, Propanal, Ethanol, Aceton etc. Obgleich die DRIFTS mit handelsüblichen Gasen einwandfrei funktionierte, bestanden Schwierigkeiten beim Betrieb des Sättigersystems. Sinkt die gemessene Intensität in den Einkanalspektren durch eine zu hohe Konzentration der in den Sättigern verwendeten Substanz auf einen Wert nahe Null, so führt dies zu einer Singularität bei der Bildung des Differenzspektrums, was sich durch störende Oszillationen im Bereich der starken Absorption äußert. Durch die Verdünnung des vom Sättiger kommenden Gasstroms mit Stickstoff ließ sich dieses Problem beheben. Die grundlegende Regelung der Adsorptivkonzentration über die Kryostattemperatur des Sättigersystems ist unerlässlich; eine nachträgliche Feinregulierung über die Temperatur ist jedoch im Vergleich zur Inertgasverdünnung sehr träge.

Ein weiterer Schritt zur Beseitigung der Probleme am Sättigersystem war die Einrichtung einer Bypass-Leitung. Auf Grund des hohen Totvolumens innerhalb der Sättiger ist es elementar, die Sättiger unmittelbar zu Beginn der Messung zu befüllen und die Sättiger bis zum Beginn der Messung in Bypass-Stellung (in die Abluft) mit konstantem Stickstoffstrom zu betreiben. Bei Beginn der eigentlichen Messung besteht so ein Gasstrom mit konstanter Konzentration der im Sättiger eingesetzten Flüssigkeit, der der Reaktionszelle durch Umlegen des Bypass-Hahns zugeführt werden kann. Hierdurch ist es möglich, einen Gasstrom mit konstanter Konzentration von z.B. Aceton zu erhalten. Durch die Verdünnung mit weiterem Stickstoff kann die Konzentration soweit gesenkt werden, dass keine Probleme bei der Bildung des Differenzspektrums mehr existieren.

Die folgende Abb.9 zeigt ein Kontrollspektrum von KBr in einer Aceton-Gasphase. Bei dieser Messung wurde ein Hintergrundspektrum von KBr in Gegenwart von Aceton aufgezeichnet, und einige Zeit später ein weiteres Spektrum von KBr in Aceton-Gasphase aufgenommen. Das Differenzspektrum zeigt im Fall einer konstanten Konzentration an Aceton über den Zeitraum zwischen beiden Messungen eine horizontale Linie bei $R_{\text{Rel}}=100\%$. Diese Konstanz der Gasphasenkonzentration während der Referenz- und Probenmessung ist von entscheidender Bedeutung. Steigt die Konzentration in der Probenmessung an, so führt dies zu Banden im Spektrum, die als Adsorbatbanden fehlinterpretiert werden können.

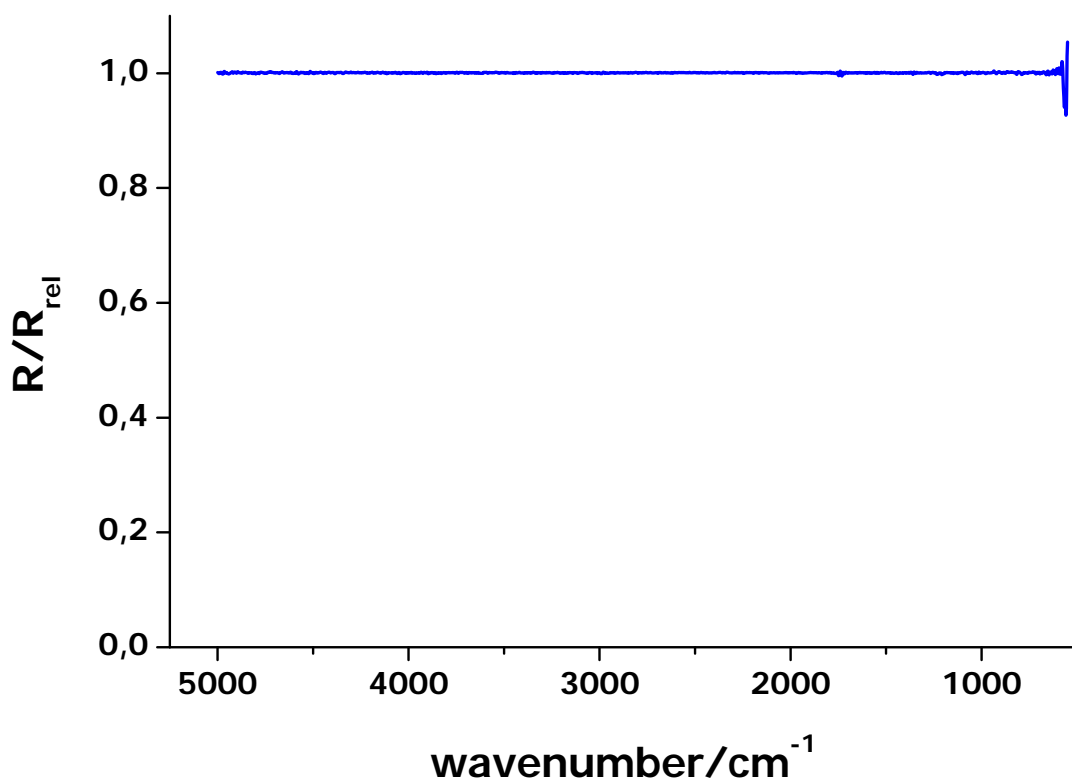


Abb.9 Stabilitätstest in Aceton-Atmosphäre bei 100°C. Das Kontrollspektrum wurde aus den Einkanalspektren in Gegenwart von Aceton gebildet: KBr(4 min) vs. KBr(0 min).

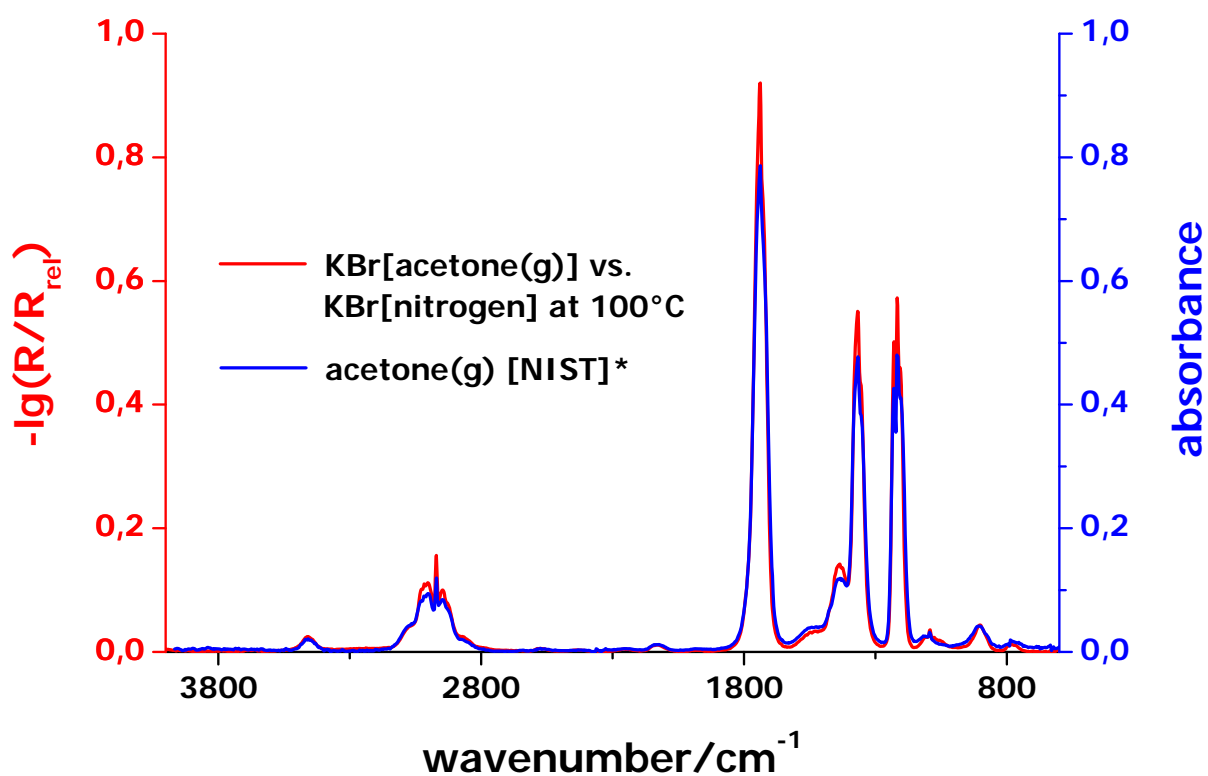


Abb.10 Gasphasen-IR-Spektrum Aceton und Vergleichsspektrum aus der Literatur

* <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi/67-64-1-IR.jdx?JCAMP=C67641&Index=0&Type=IR>

Das aufgeführte Kontrollspektrum Abb.9 belegt, dass sich die Gasphasenkonzentration während Referenz- und Probenmessung nicht verändert und das Sättigersystem nach den durchgeführten Veränderungen voll einsatzfähig ist. Wird ein KBr-Spektrum unter Aceton-Gasphase auf ein Spektrum von KBr unter N₂ bezogen, so ergibt sich ein Gasphasenspektrum von Aceton (Abb.10). Der Vergleich mit einem Referenzspektrum aus der NIST-Datenbank zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Nach den Arbeiten zur Sicherstellung eines Gasstroms mit konstanter Konzentration der im Sättiger eingesetzten Substanz schloss sich nun noch ein letzter Schritt zur Verbesserung des Sättigersystems an. Es war zwar möglich, den Stickstoffstrom mit leicht flüchtigen Substanzen (Aceton, Ethanol, Acrolein, Propanal etc.) zu sättigen, bei Stoffen mit niedrigem Dampfdruck wie Allylalkohol oder Citral war dies jedoch nicht der Fall. Durch die Anbringung von Heizbändern an der Leitung und den Betrieb des Sättigers bei bis zu 95°C können nun auch höhersiedende Substanzen über das Sättigersystem problemfrei zudosiert werden.

Referenzabschwächung durch Ruß

Auch nachdem das Sättigersystem einwandfrei funktionierte, wurden in den Differenzspektren immer noch Gasphasenartefakte gefunden. Die Vermutung, dass das Sättigersystem hierfür verantwortlich ist, wurde jedoch durch Kontrollspektren (KBr vs. KBr) widerlegt. Dennoch handelt es sich eindeutig um Gasphasenbanden. Auffällig ist auch, dass die entsprechenden Gasphasen-Banden immer entgegen der Bandenrichtung im Spektrum, also invers, auftreten (z.B. Abb.57, $\tilde{\nu} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). Bei Gasphasenbanden, die auf eine nicht konstante Konzentration im Stickstoffstrom der im Sättiger verwendeten Substanz zurückzuführen wären, würden hingegen gewöhnlich Intensitätsveränderungen oder Oszillationen in der Bandenrichtung auftreten.

Das Phänomen der inversen Gasphasenbanden wurde bereits von Drochner^[410] beschrieben, und das Sättigersystem ist hierfür nicht ursächlich. Zur Beseitigung einer IR-aktiven Reaktionsatmosphäre wird eine patentierte Reaktionszelle verwendet, die es gestattet, während der Reaktion ohne ein Öffnen der Zelle zwischen einer Probe und einer Referenz im gleichen Reaktionsraum zu wechseln. Die Reaktionszelle ist so ausgelegt, dass Proben- und Referenzpositionen von den Strahlwegen her gleich sind, sofern die Eindringtiefe in Probe und Referenz identisch ist. Dies ist für viele Messungen der Fall, jedoch nicht immer.

Beispielsweise ist der gesamte Aufwand der Gasphaseneliminierung durch das Zellendesign hinfällig, wenn die Probe im interessierenden Bereich eine zu starke Absorption zeigt. Inverse Gasphasenbanden sind in Bereichen des Spektrums erkennbar, bei denen die Probe eine sehr geringe Intensität in den Einkanalspektren relativ zur Referenz aufweist (Abb.11).

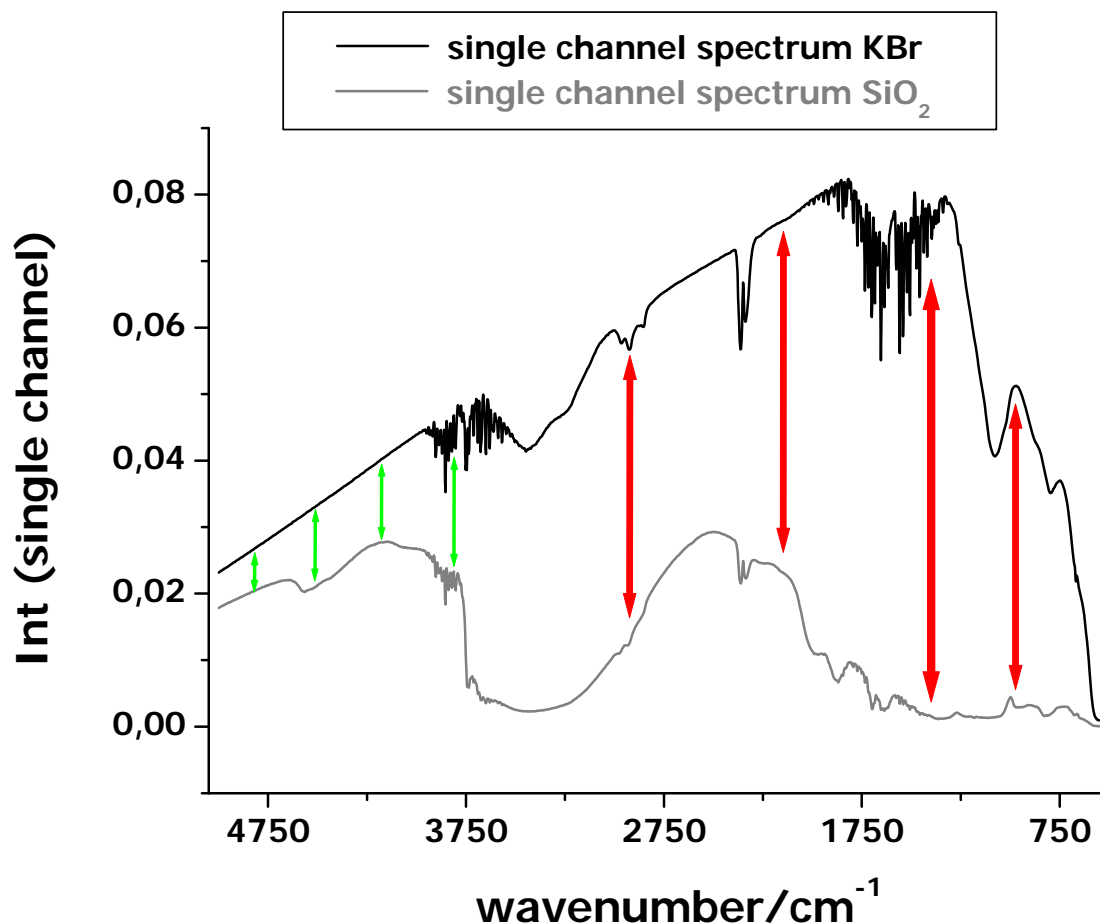


Abb.11 Intensitätsdifferenzen zw. Referenz- und Probeneinkanalspektrum

Auf Grund der geringeren Eindringtiefe in die stark absorbierende Probe weist die Referenz durch den längeren Gasweg innerhalb der Schüttung in diesen Bereichen eine stärkere Gasphasenabsorption auf, wodurch die inversen Banden im Spektrum entstehen. Nur wenn auf Grund der Wechselwirkung mit dem Katalysator die Banden der Adsorbat- gegenüber denen der Gasphasenspezies beispielsweise deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, ist eine Interpretation der gemessenen Daten möglich. Die Spektren weisen jedoch in jedem Fall die inversen Gasphasenbanden auf, was optisch nicht ansprechend ist.

Ziel der methodischen Weiterentwicklung des Mess-Standes war es deshalb, Ansätze zur vollständigen Eliminierung der Gasphasenbanden zu entwickeln. Die Schwierigkeit hierbei

ist, dass die Unterschiede im Strahlengang zwischen Probe und Referenz nicht unabhängig von der jeweils zu untersuchenden Probensubstanz sind.

Entscheidend für das Auftreten der inversen Gasphasenbanden ist eine große Intensitätsdifferenz von Referenz- zum Probeneinkanalspektrum (Abb.11). Zur Vermeidung der störenden Gasphaseneinflüsse sollte demnach die vorgenannte Intensitätsdifferenz minimiert werden, d.h., die Intensität des Einkanalspektrums der Referenz sollte abgeschwächt und/oder die Intensität des Einkanalspektrums der Probe erhöht werden, bis die Werte in vergleichbaren Größenordnungen liegen (vgl. [Abb.14](#)). Prinzipiell lässt sich dies durch mechanische Variation der Proben- oder Referenzposition (z.B. Unterfüllen des Probentöpfchens im Vergleich zum Referenztopfchen) realisieren, wobei Strahlengang von Probe und Referenz nicht mehr identisch sind, und die Intensitätsdifferenz nur einmal für die gesamte Messung eingestellt werden kann. Weiterhin kann eine Abschwächung der Referenz durch Zugabe geringer Mengen Ruß (Abb.12) erfolgen. Die Referenz muss unter Umständen stark geschwächt werden, was zu einer Verkleinerung des Signal/Rausch-Verhältnisses führt; auch hier kann die Intensitätsdifferenz nur einmal für das gesamte Experiment eingestellt werden.

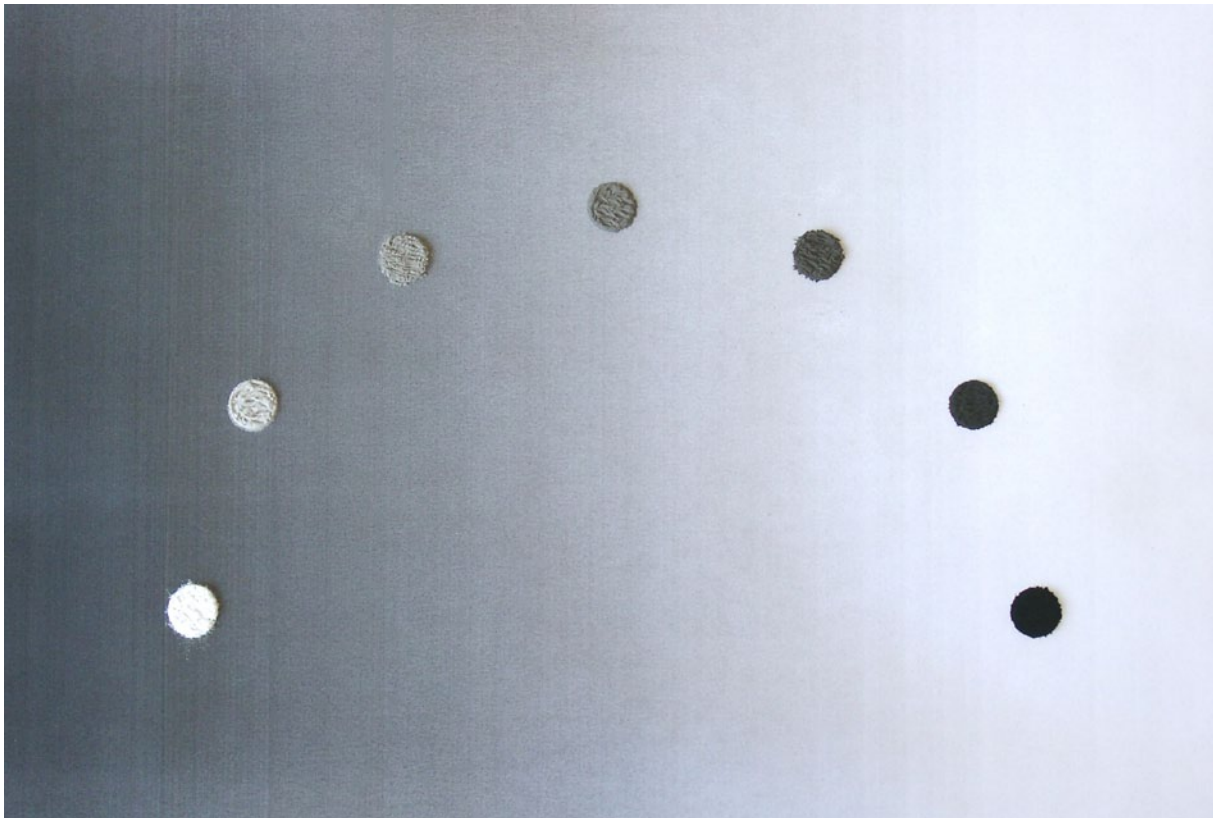


Abb.12 Variation des KBr/Ruß-Verhältnis in der Referenzabschwächung

Nachfolgend sind drei Einkanalspektren abgebildet, die einen zunehmenden Anteil an Ruß im KBr widerspiegeln. Zum Vergleich ist im gleichen Diagramm (Abb.13) auch ein Einkanalspektrum von reinem KBr dargestellt. Man erkennt deutlich die Abnahme der Intensität der Einkanalspektren vom reinen KBr hin zur stärkeren Schwärzung des verwendeten Kaliumbromids mit Ruß. Somit kann die Intensitätsdifferenz zwischen Referenz- und Probeneinkanalspektrum deutlich verringert werden. Um dies zu verdeutlichen, ist in der folgenden Abbildung ein Ausschnitt von Abb.13 gezeigt; in diesen ist zusätzlich ein Einkanalspektrum der verwendeten Probe, SiO_2 , integriert (Abb.14).

Als dritte Variante sei die Abschwächung der Referenz durch Variation der Irisblende angeführt. Dabei kommt es ebenfalls zu einer Verkleinerung des Signal/Rausch-Verhältnisses und auch die Intensität des einfallenden IR-Strahls ist für Probe und Referenz unterschiedlich. Die Variation der Irisblendeneinstellung gestattet im Gegensatz zur Schwärzung der Referenz nicht die Einstellung der Intensitätsdifferenz in einem weiten Bereich, da die Blende nicht beliebig weit geöffnet werden kann (Strahlung gelangt, am Zubehörsatz vorbei, direkt zum Detektor. Die maximale Öffnungsweite kann bei geöffnetem Spiegelsatz bestimmt werden; gelangt Strahlung zum Detektor, so ist die Blende zu weit geöffnet).

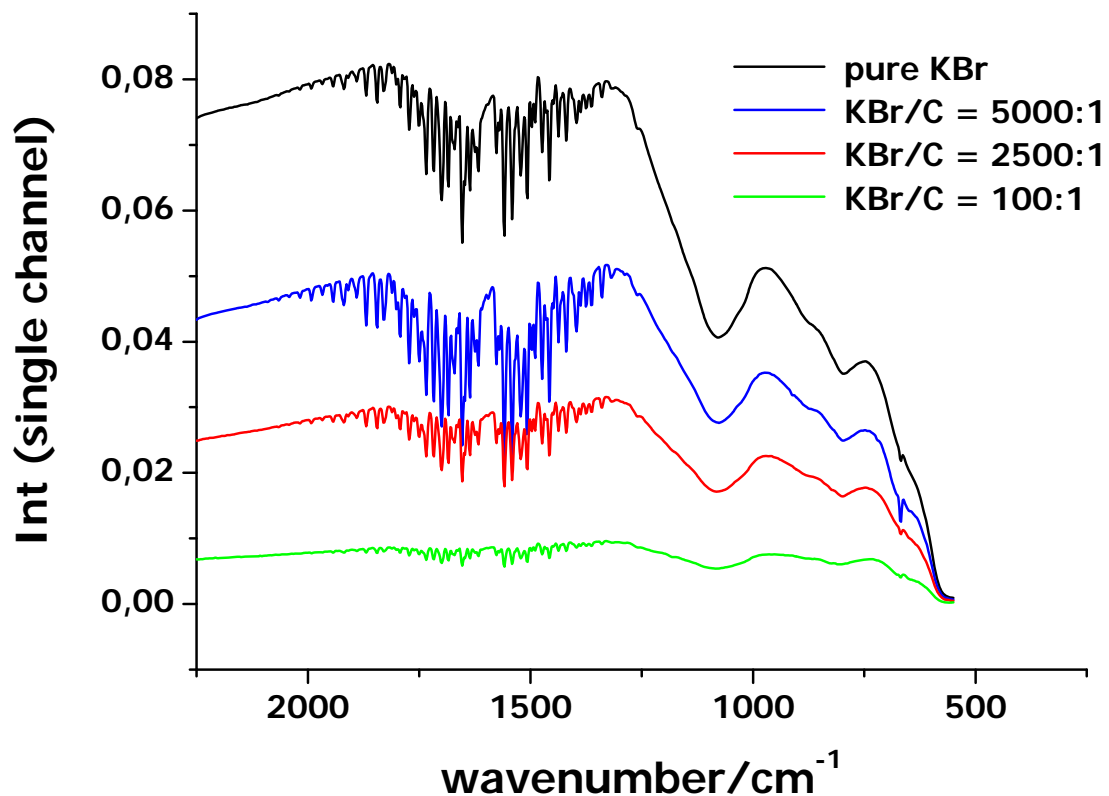


Abb.13 Einkanalspektren unterschiedlich stark mit Ruß geschwärzter Referenzen

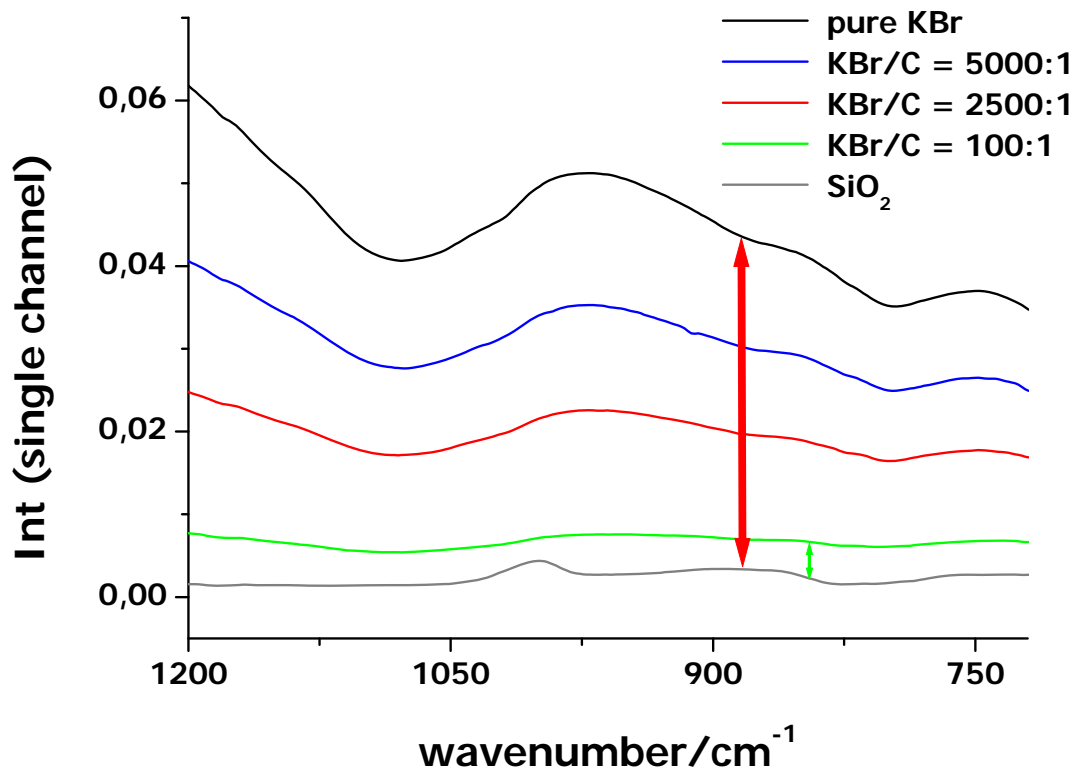


Abb.14 Verringerung der Intensitätsdifferenz zwischen Proben- und Referenz-Einkanalspektrum mit zunehmender Schwärzung der Referenz durch Rußzugabe.

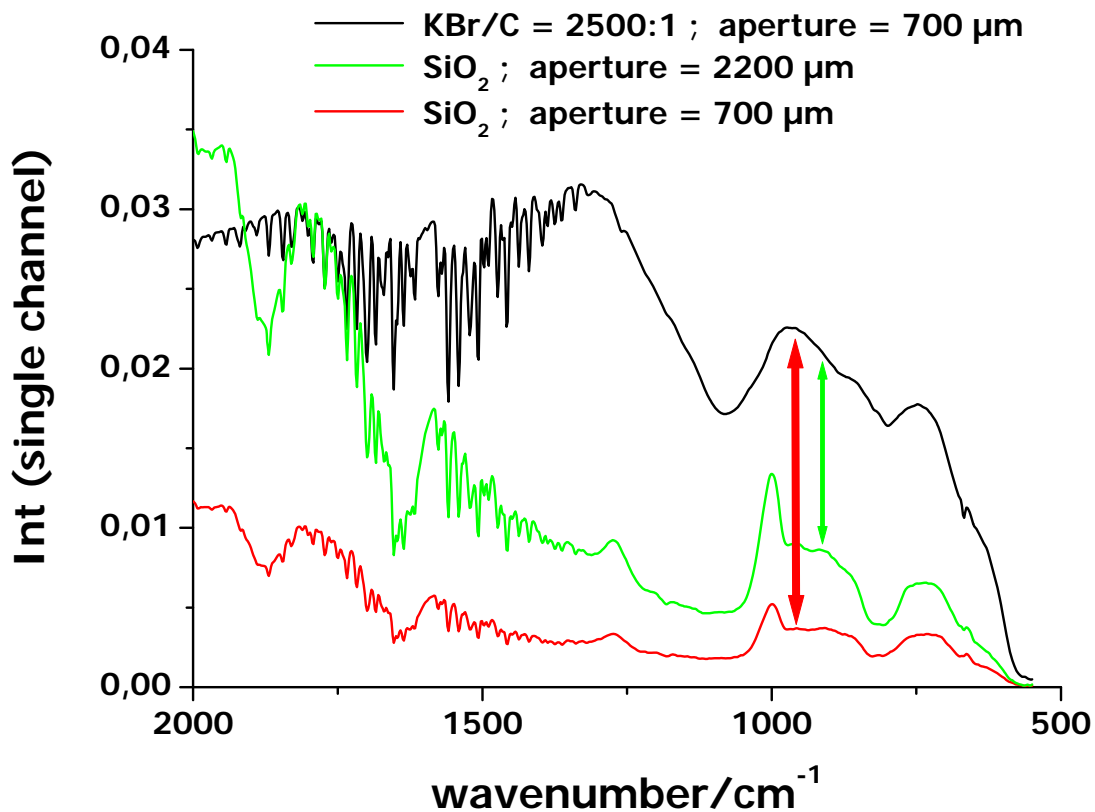


Abb.15 Verminderung der Intensitätsdifferenz zwischen Proben- und Referenz-Einkanalspektrum durch die Variation der Irisblende

Diese Methode zur Abschwächung der Referenz gestattet es jedoch, die Intensitätsdifferenz von Referenz- und Einkanalspektrum während des Experiments nachzujustieren, wenn auch nur in bestimmten Grenzen. Dies soll durch die zuvor aufgeführte Abb.15 verdeutlicht werden. Als experimentell sinnvoll erweist sich eine Kombination der zuvor beschriebenen Verfahren. Durch Zugabe von Ruß kann die Intensität von Proben- und Referenzeinkanalspektrum zunächst angenähert werden. Problematisch ist hierbei jedoch z.B. die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsdifferenz; eingestellt werden kann die Differenz durch Rußzugabe nur einmal vor Beginn des Experiments. Sollte sich die Intensitätsdifferenz während einer temperaturabhängigen Messung vergrößern, so könnten trotz der zu Beginn gewählten Abschwächung inverse Gasphasenbanden auftreten. Durch Variation der Irisblendeneinstellung kann während des Experiments die Intensitätsdifferenz noch innerhalb bestimmter Grenzen nachjustiert und inversen Gasphasenbanden so entgegengewirkt werden. Am Beispiel von zwei Experimenten, die bei der Verwendung von reinem KBr zu inversen Gasphasenbanden führen, sei die Effizienz der zuvor beschriebenen Gasphaseneliminierung durch Rußzugabe zur Referenz und Variation der Irisblende verdeutlicht. In Abb.16 und Abb.17 erkennt man die Spektren von SiO_2 in einer Propenatmosphäre bei der Verwendung unterschiedlich stark geschwärzter Referenzen.

SiO_2 vs. different references under propene

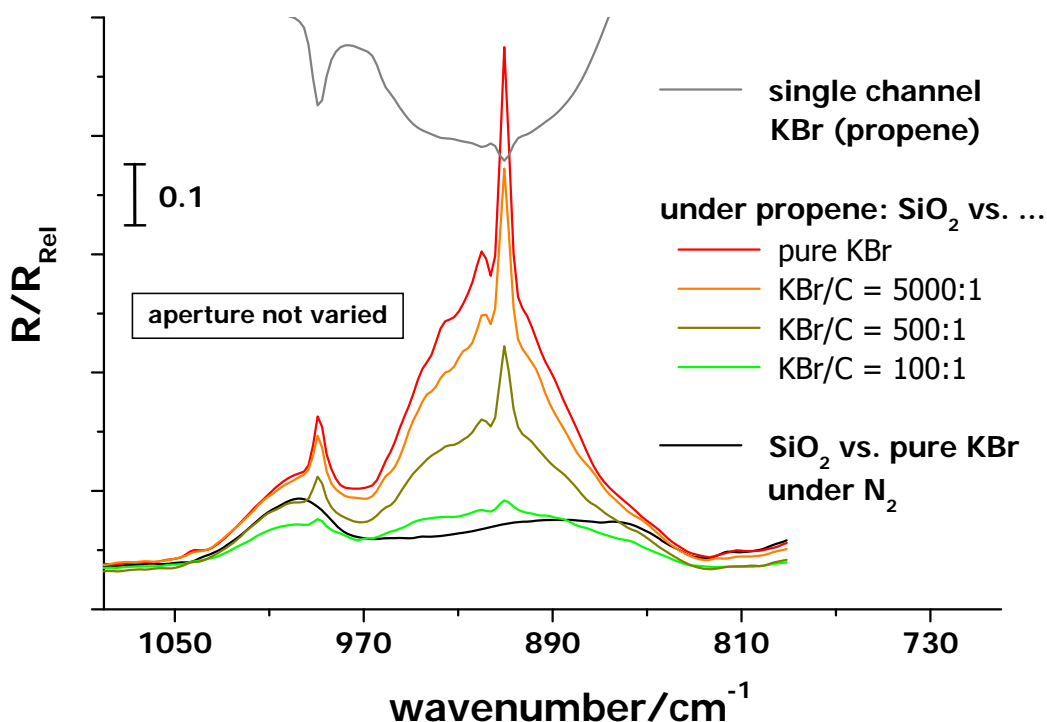


Abb.16 Beseitigung der Gasphaseneinflüsse in einem DRIFT-Spektrum von SiO_2 in Propen-Atmosphäre durch Rußzugabe zur Referenz; Irisblende(Referenz)=Irisblende(Probe)=700 μm

SiO₂ vs. different references under propene

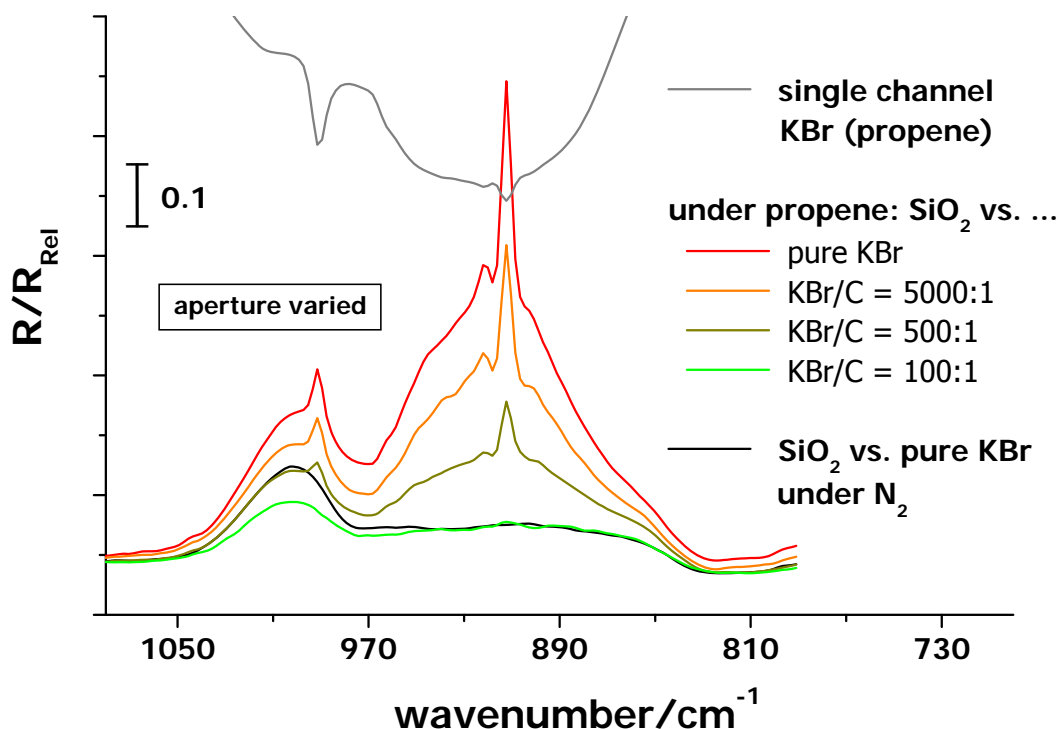


Abb.17 Beseitigung der Gasphaseneinflüsse in einem DRIFT-Spektrum von SiO₂ in Propen-Atmosphäre durch Rußzugabe zur Referenz; Irisblende(Referenz) = 700 µm, Irisblende (Probe) = 2200 µm.

Daneben sind zur Orientierung auch noch ein Einkanalspektrum von KBr in Propen- sowie ein Spektrum von SiO₂ in N₂-Atmosphäre in die beiden Abbildungen integriert. Das Einkanalspektrum von KBr unter Propen identifiziert die inversen Banden eindeutig als Gasphasenartefakte. Das Spektrum von SiO₂ dient zur Orientierung, bei welchem Schwärzungsgrad von einer vollständigen Eliminierung der Gasphase ausgegangen werden kann. Abb.16 zeigt, dass bereits bei einem Verhältnis von KBr/Ruß von 100:1 kaum noch Gasphasenartefakte existieren. Letzte Reste der inversen Banden verschwinden in Abb.17, bei der das Referenzspektrum bei einer Irisblendenöffnung von 700 µm, das Probenspektrum von SiO₂ jedoch bei 2200 µm aufgenommen worden ist.

Es sei bemerkt, dass eine rechnerische Eliminierung der Gasphaseneinflüsse ebenfalls möglich und bei Überlagerung von Gasphasen- und relativ zur Bandenlage der Gasphase verschobenen Adsorbatbanden praktikabel ist. Hierbei wird das Referenzspektrum nicht experimentell durch Rußzusatz, sondern durch einen Skalierungsfaktor abgeschwächt. Nachteilig ist jedoch, dass dieses Verfahren nicht bei der Ursache, sondern der Wirkung des Effekts der unterschiedlichen Eindringtiefe in Probe und Referenz ansetzt. Weiterhin können

schwache und nur gering gegenüber der Gasphase verschobene Adsorbatbanden von der inversen Bande verdeckt sein und würden ebenfalls eliminiert. Drochner ^[410] weist auf die Gefahr der unbeabsichtigten Verfälschung von Messergebnissen hin (insbesondere bei Reaktionszellen mit nur einem Probenköpfchen), so dass inverse Gasphasenbanden primär ursächlich und nicht rechnerisch beseitigt werden sollten.

Nützliche Gasphasenbeiträge in den Spektren

Abschließend soll nun kurz ein weiterer Typ von Gasphasenartefakten vorgestellt werden. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Gasphaseneinflüssen kann dieser trotz der optischen Störung der Spektren auch nützliche Eigenschaften haben.

Untersucht wurde die CO-Oxidation an einem Platinkatalysator, 5Pt/Al₂O₃, bei 200°C und einer Variation des Eduktverhältnisses. Das CO/O₂-Verhältnis wurde bei konstantem CO-Partialdruck ausgehend von stöchiometrischen Verhältnissen variiert (Tabelle 1).

Tabelle 1 Variation des CO/O₂-Verhältnis während der CO-Oxidation an 5Pt/Al₂O₃;
Gesamtflussgeschwindigkeit: 66 ml/min.

CO/O ₂	Vol% CO	Vol% O ₂	Vol% N ₂
2,01	9,64	4,80	85,56
1,92	9,64	5,03	85,34
1,83	9,63	5,25	85,11
1,79	9,64	5,37	84,99
1,76	9,64	5,49	84,86
1,72	9,64	5,61	84,75
1,68	9,64	5,72	84,64
1,65	9,64	5,84	84,51
1,62	9,64	5,96	84,40
1,56	9,64	6,19	84,17
1,50	9,64	6,42	83,94
1,45	9,64	6,65	83,71
1,40	9,64	6,89	83,47
1,33	9,64	7,24	83,12
1,27	9,64	7,59	82,77
1,15	9,64	8,37	81,99
1,04	9,64	9,24	81,12
1,00	9,64	9,62	80,73
0,87	9,64	11,08	79,28
0,72	9,64	13,40	76,96
0,61	9,64	15,73	74,63
0,50	9,64	19,33	71,03

Neben dem starken Rückgang der Bande um etwa 2070 cm^{-1} (Abb.18) entwickelt sich eine schwache Bande um 2140 cm^{-1} , die in Abb.19 jedoch eindeutig als inverse Gasphasenbande identifiziert wird. Weiterhin erkennt man eine Bande um 2350 cm^{-1} , die offenbar überwiegend durch gasförmiges CO_2 verursacht und unter sauerstoffreicheren Bedingungen intensiver wird. Auffällig ist jedoch, dass diese im Vergleich zur inversen CO(g) -Bande entgegengesetzt gerichtet ist. Eine Argumentation über die unterschiedliche mittlere Eindringtiefe des IR-Strahls in Probe und Referenz ist hier somit nicht möglich. Ferner ist der fragliche Bereich des Spektrums eher untypisch für das Auftreten von inversen Gasphasenbanden, da sich Einkanalspektrum von Probe und Referenz in diesem Bereich von der Intensität nicht gravierend unterscheiden. Der beschriebene Prozess ist beim Wechsel von sauerstoffreichen zurück zu stöchiometrischen Bedingungen reversibel.

Da die $\text{CO}_2(\text{g})$ -Bande von „gewöhnlicher“ Intensität (gleiche Richtung wie die artefaktfreien Banden im Spektrum) ist, bedeutet dies, dass die $\text{CO}_2(\text{g})$ -Konzentration in der Probenschüttung höher als in der Referenzschüttung ist. Umgekehrt resultiert eine inverse CO(g) -Bande aus einer im Vergleich zur Probenschüttung höheren Kohlenmonoxid-Konzentration in der Referenzschüttung. Dies legt nahe, dass das beobachtete Phänomen reaktionsbedingt ist. In Abb.20 soll dies schematisch verdeutlicht werden.

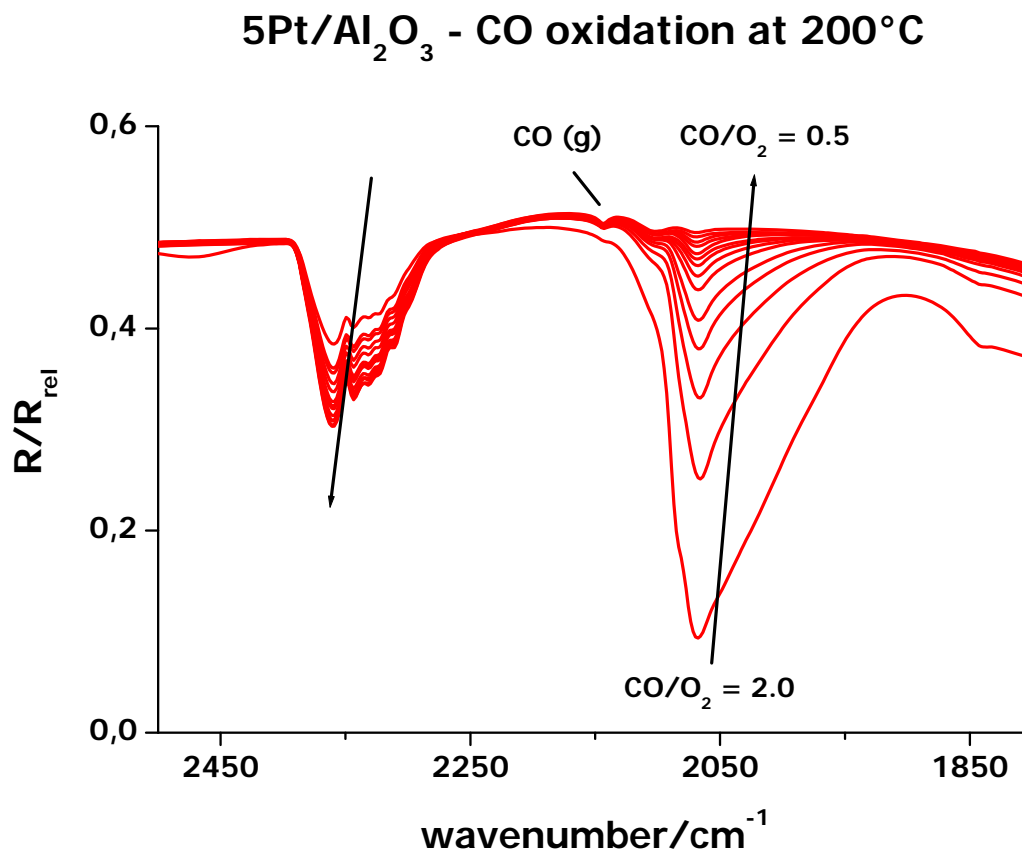


Abb.18 Variation des CO/O_2 -Verhältnis in der CO-Oxidation an $5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 200°C

5Pt/Al₂O₃ under CO/O₂ at 200°C

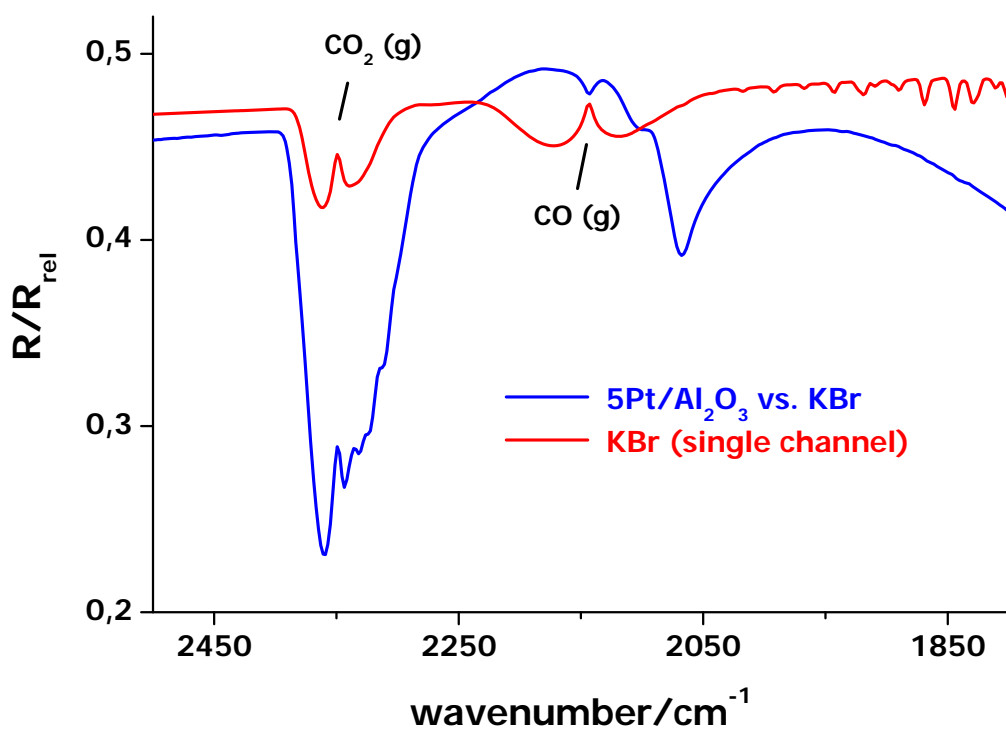


Abb.19 Reaktionsbedingte CO-Gasphasenbeiträge (2143 cm⁻¹) während der CO-Oxidation an 5Pt/Al₂O₃ (blaue Kurve); die Lage der inversen Gasphasenbande (2143 cm⁻¹) bei 5Pt/Al₂O₃ entspricht der Bandenposition von CO(g) im KBr-Einkanalspektrum (rote Kurve).

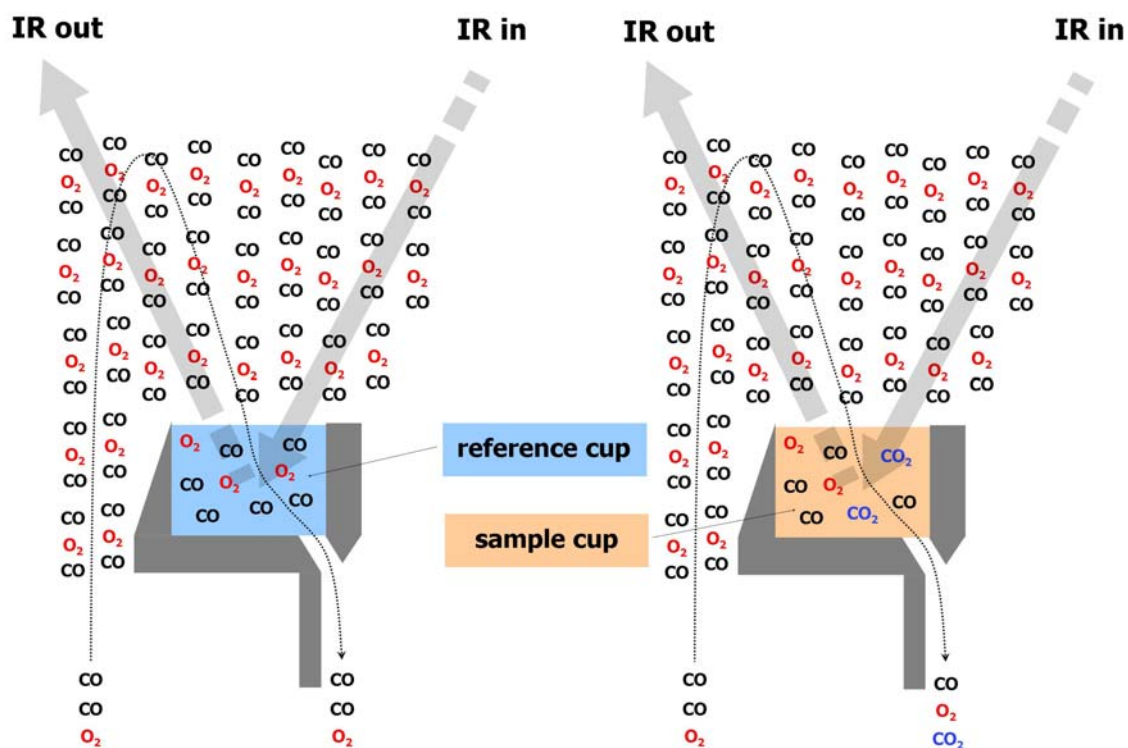


Abb.20 Schematische Darstellung zur Ursache der Gasphasenbeiträge

Durch das besondere Design der verwendeten Reaktionszelle mit äquivalenter Proben- und Referenzposition ist es möglich, Gasphasenbeiträge in den Spektren weitgehend zu vermeiden. Wird das Adsorptiv mit konstanter Konzentration zugeführt, so ist der Gasraum der Zelle für Probe und Referenz identisch (vgl. Abb.20). Das Auftreten von inversen Gasphasenbanden zeigt, dass ein äquivalenter Gasraum in der Zelle während der Referenz- und Probenmessung nicht ausreichend ist. Vielmehr muss auch der Gasraum in der Schüttung berücksichtigt werden. In obiger Abb.20 sind die reaktionsbedingten Auswirkungen auf den Gasraum in den Schüttungen schematisch dargestellt. Das mit KBr gefüllte Referenztöpfchen darf als inert angenommen werden; der Gasraum sollte dem der Reaktionszelle entsprechen. Beim Probentöpfchen hingegen darf bei 200°C erwartet werden, dass CO an der Katalysatoroberfläche oxidiert wird und die Reaktionszelle als CO₂(g) verlässt. Dies führt im Probentöpfchen zum Auftreten von Konzentrationsgradienten, die im Referenztöpfchen nicht vorhanden sind. Innerhalb der Probenschüttung sollte die Konzentration an CO₂ steigen und gleichzeitig die Konzentration von CO abnehmen. In Abb.20 ist der Bereich der Schüttung der einzige Bereich mit Unterschieden in der Gasphasenzusammensetzung. Vergleicht man Probenschüttung mit Referenzschüttung, so erkennt man für die Probe eine höhere Konzentration an CO₂(g) und gleichzeitig eine niedrigere Konzentration an CO(g). Die Vorstellung von reaktionsbedingt hervorgerufenen Gasphasenbanden stimmt somit mit den experimentellen Ergebnissen überein, die genau diese Konzentrationsverhältnisse in Proben- und Referenzschüttung belegen.

Überlegungen zu reaktionsbedingten Gasphasenartefakten wurden von Drochner ^[410] beschrieben, konnten jedoch experimentell (Ethenoxidation an Ag/ α -Al₂O₃) nicht nachgewiesen werden; bei letzterem Reaktionssystem ist die unterschiedliche mittlere Eindringtiefe des IR-Strahls in Proben- und Referenzschüttung als dominierender Faktor identifiziert worden. Beim hier in der CO-Oxidation eingesetzten 5Pt/Al₂O₃ versagen die üblichen Interpretationsansätze zu Gasphasenbeiträgen; die experimentellen Ergebnisse lassen sich jedoch plausibel durch die Modellvorstellung der reaktionsbedingten Gasphasenartefakte erklären. Obgleich Gasphasenbeiträge als Störfaktoren in den Spektren gelten, ist ihre Gegenwart im Fall der CO-Oxidation an 5Pt/Al₂O₃ dennoch willkommen. Sie belegen ohne weitere Analytik, dass die Spektren den Katalysator bei Umsatz abbilden. Das vorliegende Experiment kann somit als „reaction *in situ*“ ^[518] bezeichnet werden.

Zusammenfassung - Klassifizierung nach Gasphasenartefakttypen

Generell sollen Adsorbatstrukturen an der Katalysatoroberfläche beobachtet werden, Gasphaseneinflüsse sind hier störend. Es können verschiedene Arten der Störung unterschieden werden:

Typ I – Zu hohe Adsorptivkonzentration

Eine zu hohe Konzentration des Adsorptivs im Gasstrom führt dazu, dass die gemessene Intensität in den Einkanalspekren auf einen Wert nahe Null sinkt. Hierdurch kommt es zum Auftreten einer Singularität bei der Bildung des Differenzspektrums, was sich durch störende Oszillationen im Bereich der starken Absorption äußert. Dieser störende Gasphasenbeitrag lässt sich durch eine stärkere Verdünnung beseitigen.

Typ II – Instationäre Adsorptivkonzentration

Der zweite Artefakttyp tritt meist mit tendenzieller Zu- oder Abnahme der Intensität der Bande in unveränderter Richtung im Spektrum auf. Wird beispielsweise der Sättiger zu spät befüllt, so nimmt die Konzentration des Adsorptivs im Gasstrom zu, was zu einer Gasphasenbande mit „gewöhnlicher“ Intensität (gleiche Richtung wie Banden im artefaktfreien Teil des Spektrums) führt, da die Probenmessung nach der Referenzmessung – und somit bei höherer Adsorptivkonzentration in der Gasphase – erfolgt. Werden kontinuierlich Messzyklen aufgezeichnet, so nimmt die Intensität der Gasphasenbande ab, da die Zunahme der Konzentration im Sättigerstrom schwächer und damit die Gasphase während Referenz- und Probenmessung ähnlicher wird. Analog werden inverse Gasphasenbanden (entgegengesetzt gerichtete Intensität im Vergleich zu „echten“ Banden im Spektrum) erhalten, wenn die Adsorptivkonzentration im Sättigerstrom sinkt (z.B. Kryostat zu spät eingeschaltet). Hier liegt während der Referenzmessung noch eine höhere Konzentration vor als in der Probenmessung, bei kontinuierlichen Messzyklen geht auch hier die Gasphasenbande zurück, da die Konzentrationsunterschiede zwischen Referenz- und Probenmessung kleiner werden. Daneben kann es zu wiederkehrenden Oszillationen des Gasphasenartefakts, also dem Wechsel einer Gasphasenbande mit positiver Intensität zu einer inversen Gasphasenbande im darauf folgenden Messzyklus kommen. Dies geschieht z.B., wenn der Sättiger durch eine falsche Hahnstellung verschlossen war und nach Öffnen des Hahns zu früh mit den Messungen begonnen wurde. Nach längerer Wartezeit nimmt auch hier die Intensität der Bande zunehmend ab. Generell sind all diese Gasphaseneinflüsse auf eine nicht konstante Adsorptivkonzentration im Gasstrom zurückzuführen und im störungsfreien Betrieb mit ausreichender Wartezeit bis zur Stationarität vollständig vermeidbar.

Typ III – Unterschiedliche mittlere Eindringtiefe des IR-Strahls

Neben den Gasphasenbanden durch eine nicht konstante Adsorptivkonzentration im Sättigergasstrom wurden vorstehend auch Einflüsse durch unterschiedliche Eindringtiefen in Proben- und Referenzschüttung diskutiert. Dieser dritte Typ von Gasphasenartefakten tritt auf, selbst wenn eine perfekte Konstanz der Adsorptivkonzentration im Gasstrom erreicht wird und ist nur mit zusätzlichem Aufwand (z.B. Referenzabschwächung durch Ruß) zu beseitigen. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der inversen Gasphasenbanden ab. ^[410]

Typ IV – Reaktionsbedingte Gasphaseneinflüsse

Der vierte Typ von Gasphaseneinfluss tritt selbst bei stationärer Adsorptivkonzentration und vergleichbarer mittlerer Eindringtiefe des IR-Strahls in die Probe auf. Er wird durch Konzentrationsunterschiede in Referenz- und Probenöpfchen verursacht, die durch Umsatz in der Proben- bei inerter Referenzschüttung hervorgerufen wird. Edukte erscheinen als inverse Gasphasenbanden, wohingegen Produkte als Gasphasenbanden in „gewöhnlicher“ Richtung (gleiche Richtung wie die artefaktfreien Banden im Spektrum) auftreten. Vorhandensein von Gasphasenartefakten des Typs IV zeigt Umsatz in der Probenschüttung an.

4.1.3.3 Freilegen von verdeckten Adsorbatabsorptionen

Die Untersuchung der Wechselwirkung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Ag/SiO₂ ist eine herausfordernde Aufgabe. Obgleich Silberkatalysatoren in der Lage sind, Acrolein selektiv zum bevorzugten Produkt Allylalkohol zu hydrieren, sind entsprechende IR-spektroskopische Untersuchungen schwierig, da Acrolein stark mit dem SiO₂-Trägermaterial wechselwirkt. ^[19] Ähnliches wird auch in TAP-Untersuchungen im Niederdruckbereich beobachtet, bei denen eine deutliche Verbreiterung der Acrolein-Antwortsignale infolge der starken Wechselwirkung mit dem Träger festgestellt wird. ^[19] Die Oberfläche von SiO₂ ist bei weitem höher als die der Silberpartikel; dadurch ist es schwierig, an der Silberoberfläche adsorbierte Spezies IR-spektroskopisch zu detektieren, da diese von am Trägermaterial adsorbierten Spezies weitgehend verdeckt werden. Daneben kommt es auf Grund der geringen mittleren Eindringtiefe des IR-Strahls in weiten Wellenzahlenbereichen des SiO₂ fast zwangsläufig zu inversen Gasphasenartefakten (Typ III), sofern Gasphase zugegen ist. Weiterhin erschwert auch die Nähe der $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung von am Träger adsorbiertem Wasser die Interpretation von Banden im $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bereich.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei mögliche Wege zur Unterscheidung der Wechselwirkung mit Träger und Silber aufgezeigt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit, bei erhöhter Temperatur zu adsorbieren und dort eine isotherme Desorption derart durchzuführen, dass wenige/keine Adsorbate auf dem reinen Träger verbleiben. Sind bei der Durchführung der identischen Prozedur auf Ag/SiO₂ hingegen Adsorbatbanden vorhanden, so können diese nach sorgfältiger Analyse der Wechselwirkung mit Silberpartikeln bzw. der Silberpartikel-Träger-Grenzfläche zugeordnet werden. Die beobachtbaren Unterschiede sind im Allgemeinen marginal, aber vorhanden. Durch Variation von Desorptionstemperatur und -zeit können diese herausgearbeitet werden.

Die zweite Möglichkeit zwischen Wechselwirkung mit Träger/Silber zu unterscheiden besteht darin, die betreffende Substanz bei Raumtemperatur zu adsorbieren und anschließend kontrolliert aufzuheizen. Hierbei ist es mitunter möglich, deutliche Unterschiede im Desorptionsverhalten von Ag/SiO₂ und SiO₂ zu erkennen.

4.1.3.4 Automatisierung der DRIFTS-Messdatenerfassung

Der Aufbau der DRIFTS gestattet es durch das besondere Design der Reaktionszelle, Messungen auch in IR-aktiver Gasphase durchzuführen. Dennoch konnte zu Beginn dieser Arbeit nicht das volle Potenzial der Methode genutzt werden. Zum einen war es wünschenswert, temperaturabhängig Spektren in IR-aktiver Atmosphäre aufnehmen zu können. Die Gasphase kann bei isothermen Messungen zwar mehr oder weniger vollständig (vgl. 4.1.3.2, [Referenzabschwächung durch Ruß](#)) eliminiert werden, während des Aufheizens war es jedoch nicht möglich, Spektren unter Gasphase mit weitgehend exakter Temperaturzuordnung aufzunehmen. Hierzu ist es nötig, periodisch zwischen Probe und Referenz zu wechseln und dem resultierenden Differenzspektrum den Mittelwert der Temperatur während dieses Messzyklus zuzuordnen. Andererseits bestanden auch bei bestimmten isothermen Experimenten Limitierungen. Soll beispielsweise Acrolein adsorbiert und anschließend die Desorption in N₂ verfolgt werden, so muss auch hier periodisch zwischen Probe und Referenz gewechselt werden, da die Acroleinkonzentration in der Reaktionszelle sinkt. Bislang war es nur möglich, die Acrolein-Gasphase zunächst weitgehend durch N₂ zu ersetzen, ein Referenzspektrum aufzunehmen und kontinuierlich Probenmessungen gegen dieses Hintergrundspektrum durchzuführen. Wird damit zu früh begonnen, so ist im Differenzspektrum dennoch Gasphase erkennbar, da die Konzentration der Gasphase in der Referenzmessung höher ist als in der kurz darauf erfolgenden Probenmessung. Selbst wenn es gelingt, das erste Differenzspektrum gasphasenbandenfrei

aufzuzeichnen, so sind bei der kontinuierlichen Probenmessung meist nach wenigen Differenzspektren zunehmend Gasphasenanteile erkennbar, da die Konzentration der Gasphase immer noch geringfügig sinkt. Während des ersten Messzyklus sind die Unterschiede so klein, dass keine Gasphase erkennbar ist. Mit zunehmendem zeitlichen Abstand zur Hintergrundmessung summieren sich selbst nur noch geringe Änderungen soweit, dass Gasphase erkennbar wird. Dies lässt sich nur verhindern, wenn kontinuierlich Messzyklen Probe vs. Referenz durchgeführt werden, d.h. immer ein neues Referenzspektrum aufgenommen wird. Die ersten Differenzspektren werden auch hier Gasphasenbanden enthalten, da sich die Konzentration selbst innerhalb eines Messzyklus noch zu stark ändert. Im Allgemeinen ist jedoch das dritte gemessene Differenzspektrum und alle folgenden gasphasenartefaktfrei, wenn langsam von Acrolein auf Stickstoff gewechselt wird. So sind selbst bei sich ändernder Adsorptivkonzentration in der Zelle gasphasenbandenfreie Messungen möglich; entscheidend ist nur, dass die Abnahme während eines Messzyklus Probe vs. Referenz klein genug ist. Die Wartezeit bis zur Aufnahme des ersten Spektrums ist so gegenüber der kontinuierlichen Messung gegen nur ein Hintergrundspektrum entscheidend verkürzt. Besonders bei höheren Temperaturen ist dies von Vorteil. Denn hier kann eine zu lange Wartezeit dazu führen, dass die Desorption weitgehend abgeschlossen ist, bevor auch nur ein Spektrum aufgezeichnet worden ist. Nachteil der Methode ist jedoch, dass sie den Experimentator während der Messung für lange Zeit an das Gerät bindet. Gleiches gilt für das oben beschriebene Aufheizen unter Gasphase, wobei hier noch die Komplikation der Temperaturzuordnung hinzukommt.

Während dieser Arbeit ist deshalb der Wechsel zwischen Probe und Referenz sowohl hardware- als auch softwareseitig automatisiert worden. Einerseits muss kontinuierlich zwischen Proben- und Referenzstellung gewechselt werden. Dies wurde über eine Steuerung des Schrittmotors über einen externen Zeitgeber realisiert. Im zweiten Schritt mussten kontinuierlich Differenzspektren Probe vs. Referenz aufgezeichnet werden. Da die OPUSTM-Software standardmäßig keine derartige Funktion beinhaltet, wurde diese über ein selbst geschriebenes Makro implementiert. Im dritten Schritt wurden nun Schrittmotorsteuerung und Messdaten-Aufzeichnung durch die Wahl geeigneter Parameter synchronisiert. Der Wechsel zwischen Probe und Referenz erfolgt nun immer in der Wartezeit (ca. 25 s) zwischen den Einkanalmessungen. Ein Messzyklus setzt sich aus ca. 35 s Referenzmessung, 25 s Wartezeit bis zur Probenmessung, 35 s Probenmessung und 25 s Wartezeit auf den nächsten Messzyklus zusammen. So wird alle zwei Minuten ein Differenzspektrum erhalten. Die folgende Abb.21 soll dies verdeutlichen.

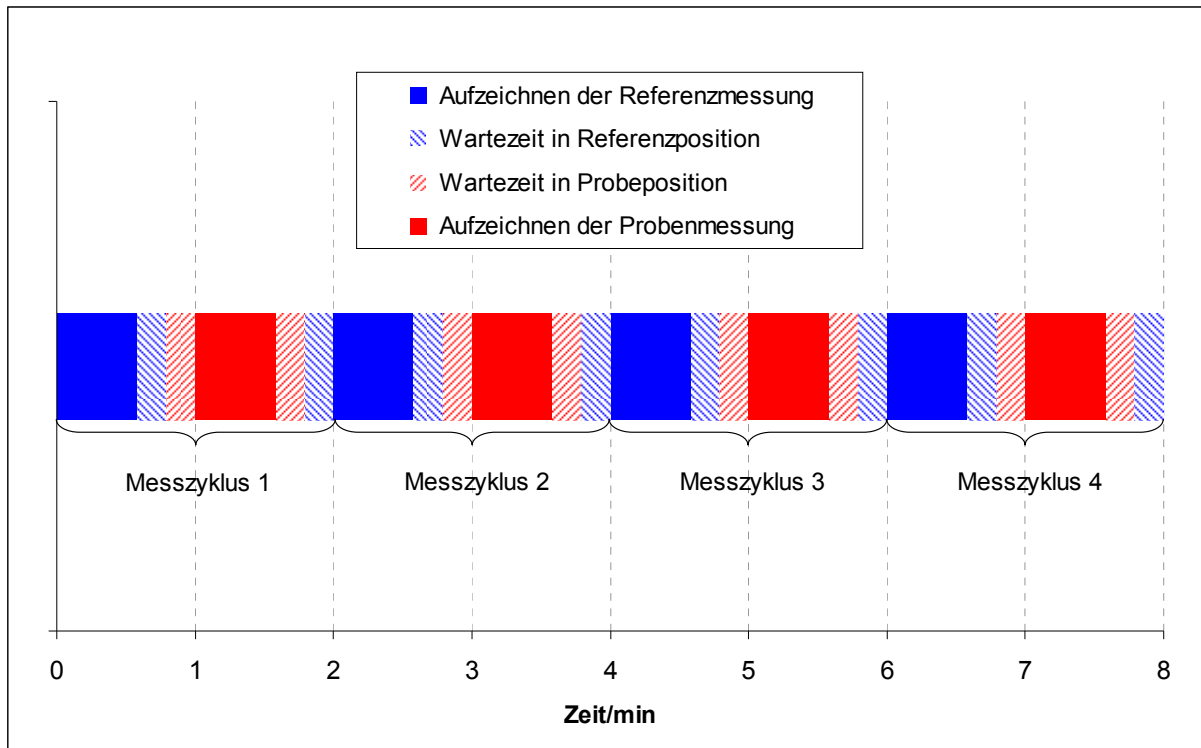


Abb.21 Zeitlicher Verlauf von vier Messzyklen (keine Pause zwischen den Zyklen)

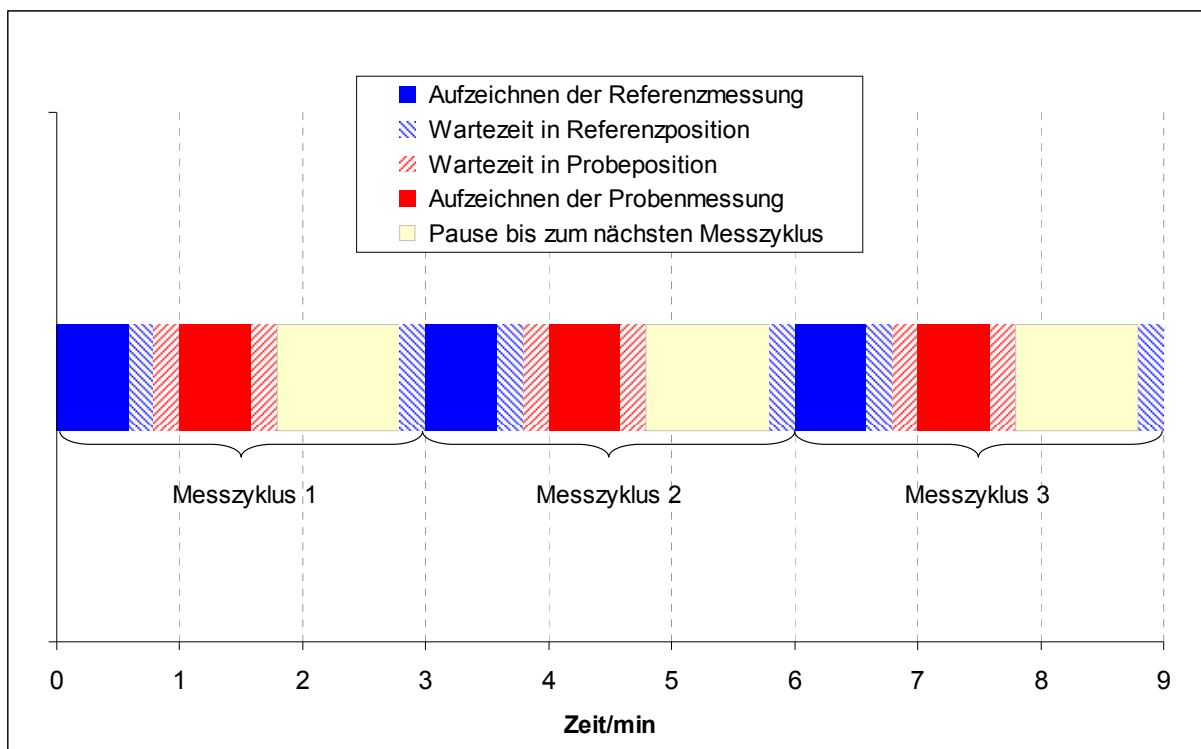


Abb.22 Zeitlicher Verlauf von vier Messzyklen (1 min Pause zwischen den Zyklen)

Für Langzeitexperimente, z.B. temperaturlaufgelöste Messungen mit kleinen Aufheizraten kann über einen zusätzlichen Parameter jeweils eine Pause zwischen den Messzyklen eingefügt werden. Sofern die erforderliche zeitliche Auflösung dies zulässt, kann so das aufgezeichnete Datenvolumen durch die Vorgabe der entsprechenden Pausenzeit verringert werden (Abb.22). Die Temperaturkalibrierung wurde mit verschiedenen Heizraten durchgeführt, so dass die Temperatur in der Schüttung als Funktion der Zeit bekannt ist (Abb.124). Hieraus lässt sich dem gemessenen Differenzspektrum relativ einfach die Temperatur in der Schüttung zuordnen, wobei diese über den Zeitraum der Probenmessung (1 min) gemittelt wird.

4.1.3.5 Automatisierung der DRIFTS-Messdatenauswertung

Wie bei den DSC-Messungen (vgl. 4.3.2.3) musste auch bei den DRIFTS- bzw. IR-Experimenten ein Gleichgewicht zwischen Messdatenerfassung und –auswertung hergestellt werden, wenn eine wirkliche Rationalisierung der Methode erfolgen sollte. Maßgeblich hierfür war die Herstellung einer Schnittstelle zwischen der Spektrometersoftware (DRIFTS: OPUS™ bzw. Transmissions-IR: Spectrum™/Timebase™) und der externen Auswertungsoftware, MS Excel ©. Die in diffuser Reflexion bzw. Transmission aufgezeichneten Spektren lassen sich dort vergleichen und auch Literaturdaten gegenüberstellen. Hierfür war es notwendig, die unterschiedlichen Rohdaten in ein einheitliches Datenformat zu bringen, so dass diese dann mit Hilfe vordefinierter Diagramm-Objekte einfach und schnell ausgewertet werden können.

Die verwendete OPUS™-Software gestattet zwar die Auswertung der gemessenen Daten, allerdings lässt sich das Fenster mit einer Spektrenauswahl (relative Verschiebung der Spektren nach Offsetkorrektur etc.) nicht speichern bzw. exportieren. Der Import von Spektren aus Spectrum™ in OPUS™ ist ebenfalls nicht ohne weiteres möglich, was einen Vergleich der in diffuser Reflexion bzw. Transmission gemessenen Spektren erschwert. Als Schnittstelle für die Auswertung ist daher MS Excel gewählt worden. Die Übergabe der Messdaten an die externe Anwendung musste hierfür optimiert werden. OPUS™ legt jedes gemessene Spektrum als Einzeldatei „spectrum.i“ (i = 0, 1, 2,...) im OPUS-eigenen Format ab, das in ein ASCII-Format konvertiert werden muss. Standardmäßig ermöglicht OPUS™ nur den Einzelexport der gemessenen Spektren; für eine übliche Messreihe mit 60-90 Spektren ist dies sehr zeitaufwendig. Eine entsprechende Funktionalität wurde

wiederum durch ein selbst geschriebenes Makro nachgerüstet. Eine in die Exceldatei implementierte Funktion gestattet die bequeme Auswahl der zu exportierenden OPUS™-Dateien, durch den Aufruf des Makros innerhalb der OPUS™-Oberfläche werden dann die selektierten Dateien in das .DPT-Format (Tabulator-separiert) exportiert. Diese einzelnen .DPT-Dateien können im Anschluss ebenfalls automatisiert in die Exceldatei eingelesen werden, und alle gewählten Spektren liegen dann innerhalb eines Tabellenblatts gruppiert vor. Timebase™ ermöglicht von sich aus den Export aller Spektren einer zeitaufgelösten Messung ins .CSV-Format; dieses ist (bei bis zu 255 Spektren) problemfrei in Excel zu importieren. Die Daten liegen dann analog in einem Tabellenblatt gruppiert vor. Durch die Einheitlichkeit des Datenformats innerhalb der Exceldatei lassen sich Spektrenreihen aus OPUS™ und Spectrum™ in Excel gemeinsam auswerten und vergleichen. Vordefinierte Diagramme, deren Datenreihen mit dem vorhandenen Messreihen gefüllt werden, gestatten die schnelle Visualisierung der importierten Daten. Selbst bei der Auswahl von 90 Spektren vergehen vom Export bis zum fertigen Diagramm in Excel, das alle Spektren beinhaltet, weniger als zwei Minuten. Der Abgleich mit Referenzdaten (z.B. aus der NIST-Datenbank) ist durch die Implementierung einer .JDX-Importfunktion problemfrei möglich. Offsetkorrekturen (Einzelspektrum und auch Spektrengruppen) lassen sich schnell über benutzerdefinierte VBA-Funktionen realisieren, und die Spektrenauswahl kann mit allen Veränderungen gespeichert und später innerhalb von Sekunden wieder aufgerufen werden. Die erhaltenen Excel-Diagramme lassen sich insgesamt als hochauflösendes .JPG exportieren; daneben ist auch der Einzelexport jeder Datenreihe des Diagramms möglich. Letzteres ermöglicht es, den zeitlichen Verlauf der Messung als Clip für Präsentationen aufzubereiten. Das .JPG-Format gestattet es, selbst Diagramme mit einer Vielzahl an Messreihen platz sparend in Dokumente oder Präsentationen zu integrieren.

Durch das beschriebene Vorgehen ist der automatisierten Messdatenerfassung eine effiziente Messdatenauswertung gegenübergestellt worden. Die DRIFTS-Experimente sind dadurch weitestmöglich rationalisiert und können parallel zu anderen Charakterisierungsmethoden durchgeführt werden.

4.2 IR-Experimente in Transmission

Experimenteller Aufbau

Die Experimente zum H→D-Austausch wurden zunächst in einer aus Edelstahl gefertigten Transmissions-IR-Zelle durchgeführt, die in ein „PerkinElmer 2000 S FTIR“-Spektrometer integriert war. Bei der Verwendung dieses Aufbaus war jedoch auffällig, dass bei allen Proben, die sich in Reaktion befanden, deutlich anders geformte Partikel (AgCl) erkennbar waren (vgl. [Abb.95](#) und [Abb.96](#)). Als Chlorquelle wurden die kommerziell erhältlichen CF-Fensterflansche identifiziert, denn die CaF₂-Fenster waren mit einem chlorhaltigen Silberlot eingedichtet. Aus diesem Grund waren die Ergebnisse einer bereits abgeschlossenen Messreihe nicht verwertbar, und die Edelstahl-Reaktionszelle wurde durch eine Quarzzelle ersetzt. Diese Zelle wurde über einen Verschraubungs-Mechanismus direkt über zwei Viton-gedichtete CaF₂-Fenster abgedichtet. REM-Kontrollexperimente zeigten, dass während der Reaktion in der Quarzzelle keine AgCl-Bildung mehr erfolgt. Nachteil dieser Zelle ist jedoch, dass sie im Gegensatz zur Edelstahlzelle nur eine statische Aktivierung des Katalysators in Wasserstoff ermöglichte. Durch eine Führung konnte der zuvor in einen Edelstahlhalter eingebrachte Probenpressling mit Hilfe eines Magneten nach unten abgesenkt werden und gelangte somit in den Strahlengang des Spektrometers. Um die Messzelle herum befand sich ein Heizmantel, die maximale Messtemperatur betrug 350 °C. Für Vorbehandlungen, die eine höhere Temperatur erforderten, konnte der Pressling im Probenhalter zur Aktivierung nach oben in einen dort angebrachten Ofen gezogen werden. Hier konnten Temperaturen bis 500°C erzielt werden. Die Zelle war ferner mit einem Vakuum- und Gasdosiersystem verbunden, das die Durchführung der druckabhängigen Messungen ermöglichte. Der gesamte Zellaufbau konnte aus dem Spektrometer entfernt werden und ist in [Abb.23](#) und [Abb.24](#) dargestellt.

Die Auswertung der zeitaufgelösten Messungen wurde durch die verwendete Perkin Elmer TimeBase©-Software stark erschwert, da zwar eine Integrationsroutine im Programm implementiert, die Exportfunktion der erhaltenen Auftragung ‚peak area vs. time‘ jedoch nicht nutzbar war. Es hätte Datenpunkt für Datenpunkt von Hand exportiert werden müssen. Nach Beseitigung der Ursache dieses Problems (Kombination aus fehlender Multiuser-Fähigkeit der timeBase©-Software und restriktiver Computeradministration) war dann ein weitgehend automatisierter Ablauf der zeitaufgelösten Messungen und deren Auswertung möglich. Es ergab sich ferner eine deutlich gesteigerte Auflösung der experimentellen Daten, da nicht mehr wie zuvor eine Selektion der Messdaten (jeder dritte oder vierte Datenpunkt) getroffen werden musste, sondern alle Messdaten exportiert werden konnten.

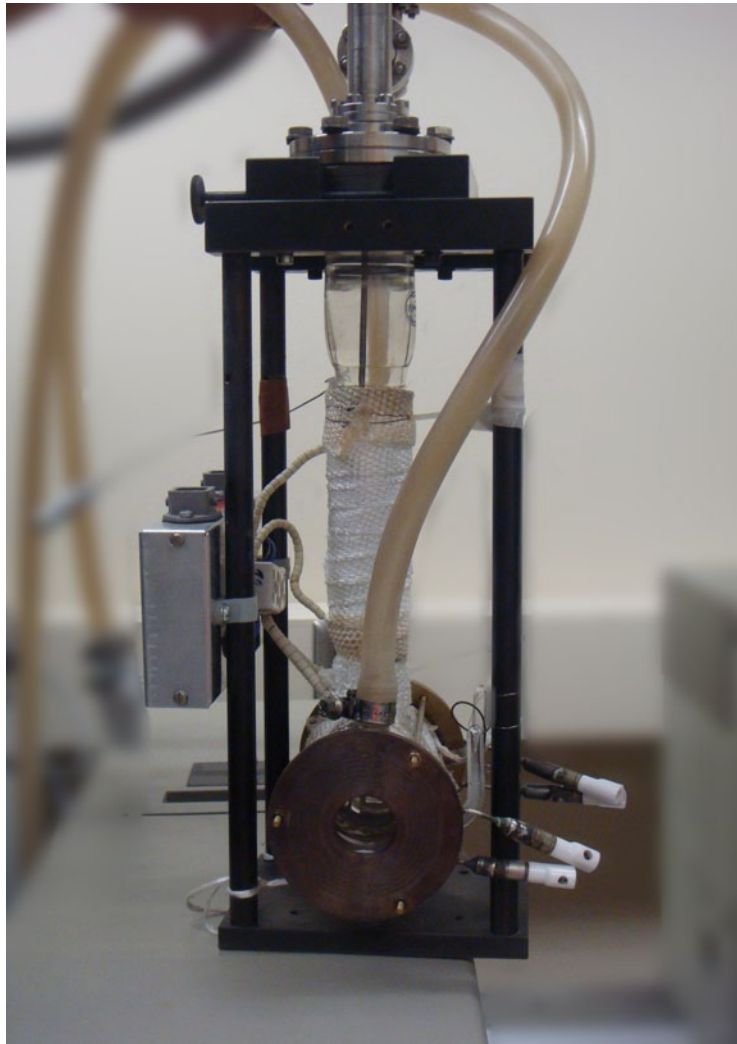


Abb.23 Aufbau des Spektrometereinsatzes mit Aktivierungsbereich und Reaktionszelle

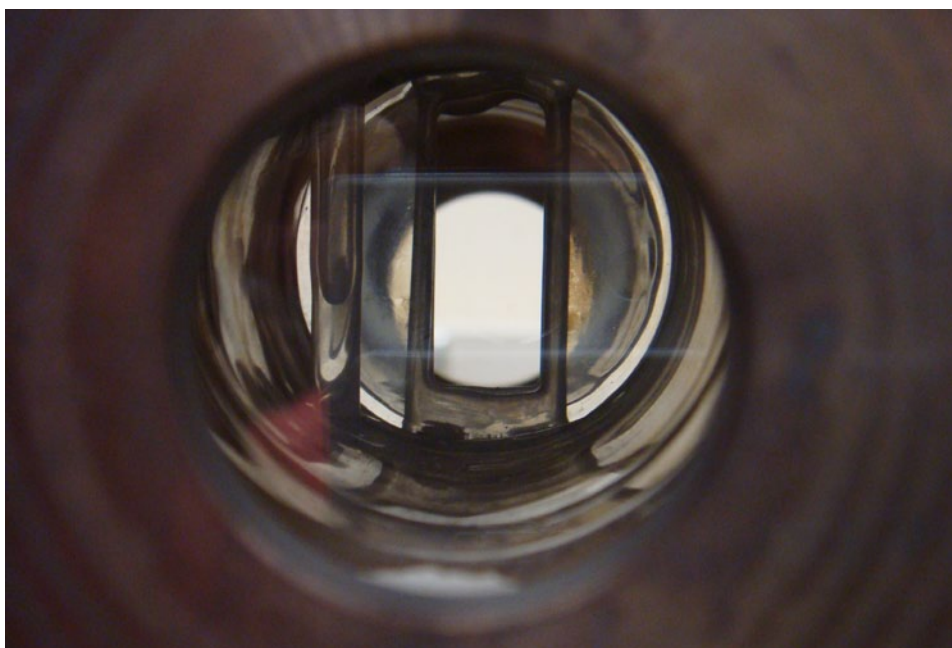


Abb.24 Blick durch die Quarzzelle; mittig ist das Endsegment der Probenführung erkennbar.

4.3 DSC

4.3.1 Einführung in die Methode

4.3.1.1 Begriffsdefinition

„Thermische Analyse (TA): Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“ ^[519]
(Definition der Thermischen Analyse nach DIN 51005)

Nomenklatur nach ICTAC (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) aus dem Jahr 2006: ^[520]

“Thermal Analysis (TA) is the study of the relationship between a sample property and its temperature as the sample is heated or cooled in a controlled manner“.

„Differential thermal analysis (DTA): a technique where the temperature difference between a sample and a reference material is measured.“

„Differential scanning calorimetry (power compensation DSC): a technique where the electrical power difference into a sample and a reference material is measured.“

„Differential scanning calorimetry (heat-flow DSC): a technique where the heat flow rate difference into a sample and a reference material is measured.“

Der Begriff DSC ist etabliert; gleichwohl wird die Methode nach *DIN 53765* auch Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) genannt.

4.3.1.2 Prinzipien der Kalorimetrie

Ein Kalorimeter beinhaltet ein Reaktionsgefäß, in dem der Wärme liefernde oder verbrauchende Prozess abläuft. In einem adiabatischen Kalorimeter wird eine ideale thermische Isolierung des Gefäßes angestrebt, bei einem exothermen Prozess wird eine Temperaturerhöhung im Reaktionsgefäß gemessen. Bei Kenntnis der Wärmekapazitäten des Kalorimeters und aller Reaktanten kann die freiwerdende Wärmemenge bestimmt werden. Bei einem isothermen Kalorimeter hingegen soll eine Akkumulation von Wärme verhindert und die Temperatur des Gefäßes exakt konstant gehalten werden. Hierzu muss die beim Prozess freiwerdende oder aufgenommene Wärme schnellstmöglich kompensiert werden. ^[521]

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einem inerten Referenzmaterials während eines Temperaturprogramms aufgezeichnet. Das Referenzmaterial muss chemisch inert und im zu durchlaufenden Temperaturbereich stabil sein (keine Phasenumwandlungen etc.). Werden Probe und Referenz ideal symmetrisch in Gefäße identischer Bauart eingebracht und stimmt die Wärmekapazität von Probe und Referenz exakt überein, so wird keine Temperaturdifferenz gemessen, solange bei der Probe keine Reaktion eintritt. Abweichungen von diesem Idealfall führen zu einer von Null verschiedenen Temperaturdifferenz, die jedoch konstant ist (Basislinie). Sobald während des Temperaturprogramms ein thermisches Ereignis eintritt (z.B. Phasenumwandlung) unterscheidet sich die Temperatur von Probe und Referenz, das Messsignal weicht von der Grundlinie ab. ^[519]

Bei der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry bzw. Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), vgl. 4.3.1.1) wird hingegen die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenzprobe als Funktion von Zeit oder Temperatur aufgezeichnet. Man unterscheidet zwei Varianten der DSC, die leistungskompensierte DSC („power compensating“) und die Wärmefluss-DSC („heat flow“). ^[519,521-528] Bei der leistungskompensierten Variante wird die bei thermischen Ereignissen auftretende Temperaturdifferenz durch zwei voneinander unabhängige Kompensationsheizungen an Probe und Referenz ausgeglichen. Durch diese Anordnung kann aus der zum Ausgleich der Temperaturdifferenz notwendigen Heizleistung direkt die verbrauchte oder freigewordene Wärme bestimmt werden. ^[519]

Bei der Wärmefluss-DSC wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenzprobe als Funktion der Zeit oder Temperatur gemessen. ^[528] Neben Scheibenmess-Systemen (zweidimensionaler Wärmefluss-Sensor) finden auch dreidimensionale Sensoren mit zylindrischer Geometrie Anwendung. Die Schwierigkeit bei zweidimensionalen heat flow-Sensoren besteht darin, dass immer ein Wärmeaustausch zwischen Probe (Referenz) und Ofen erfolgt, der nicht vom Sensor erfasst wird. Dieser Wärmeaustausch erfolgt über Wärmeleitung und Konvektion durch das Trägergas wie auch durch Wärmestrahlung. ^[522] Dieses Problem wurde durch Tian und Calvet mit einem dreidimensionalen Sensor gelöst. Das Reaktionsgefäß ist dabei zylindrisch von einer Thermosäule aus mehr als 400 Thermoelementen umgeben. Die Thermoelemente haben hierbei zwei Funktionen: einerseits gewährleisten sie den Wärmetransfer, andererseits wird durch sie der Wärmefluss gemessen (Abb.25).

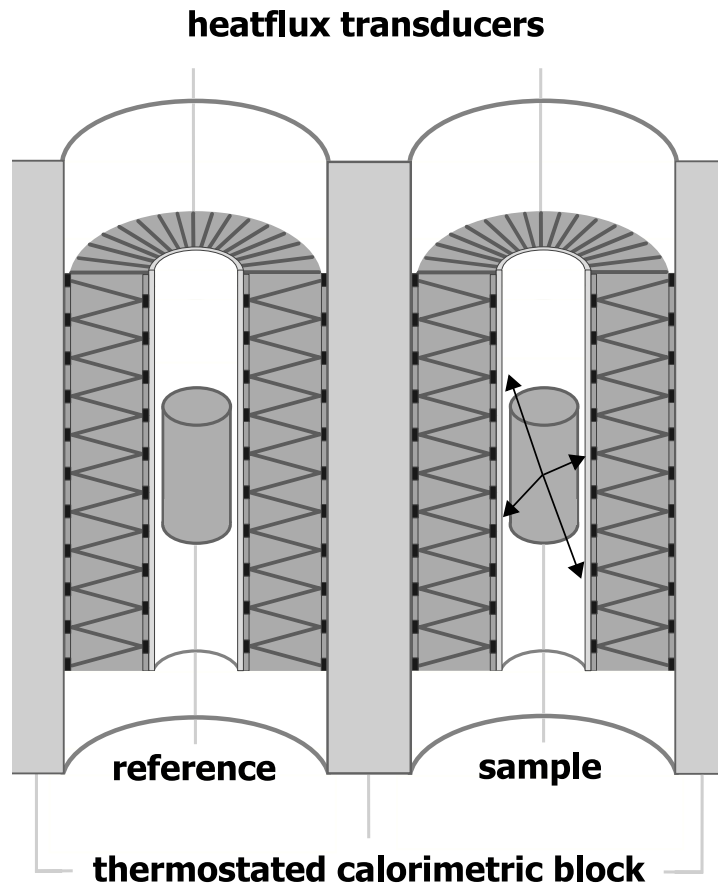


Abb.25 Schematische Darstellung eines Wärmefluss-Differential Scanning Calorimeters des Calvet-Typs; graphisch überarbeitet aus Ref. [\[522\]](#)

4.3.2 Optimierung der Methode

4.3.2.1 Ziele der Optimierung

Adsorptionskalorimetrische Messungen können bei der Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren sehr hilfreich sein; für die vorliegende Arbeit ist vor allem die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Hydrierkatalysatoren von Interesse. Beim hier eingesetzten Aufbau ([Abb.27](#)) erfolgen die kalorimetrischen Experimente nicht in einem statischen, sondern in einem dynamischen System im Durchfluss (Setaram DSC 111, Tian-Calvet-Prinzip). Nach *in situ*-Vorbehandlung der entsprechenden Probe (Probenmasse ≈ 80 mg) wird diese von Inertgas (Ar, He) durchströmt. In dieses Trägergas werden über ein 6-Wege-Ventil ([Abb.27](#)) Pulse des jeweiligen Adsorptivs (H_2 , CO , O_2 etc.) zudosiert und die freiwerdenden

Wärmemengen durch Integration des am DSC aufgezeichneten Wärmefluss-Peaks bestimmt. Abb.26 zeigt ein typisches DSC-Signal, in diesem Falle wurde ein Platinkatalysator (20Pt/C, vgl. 4.5.7) CO-Pulsen ausgesetzt.

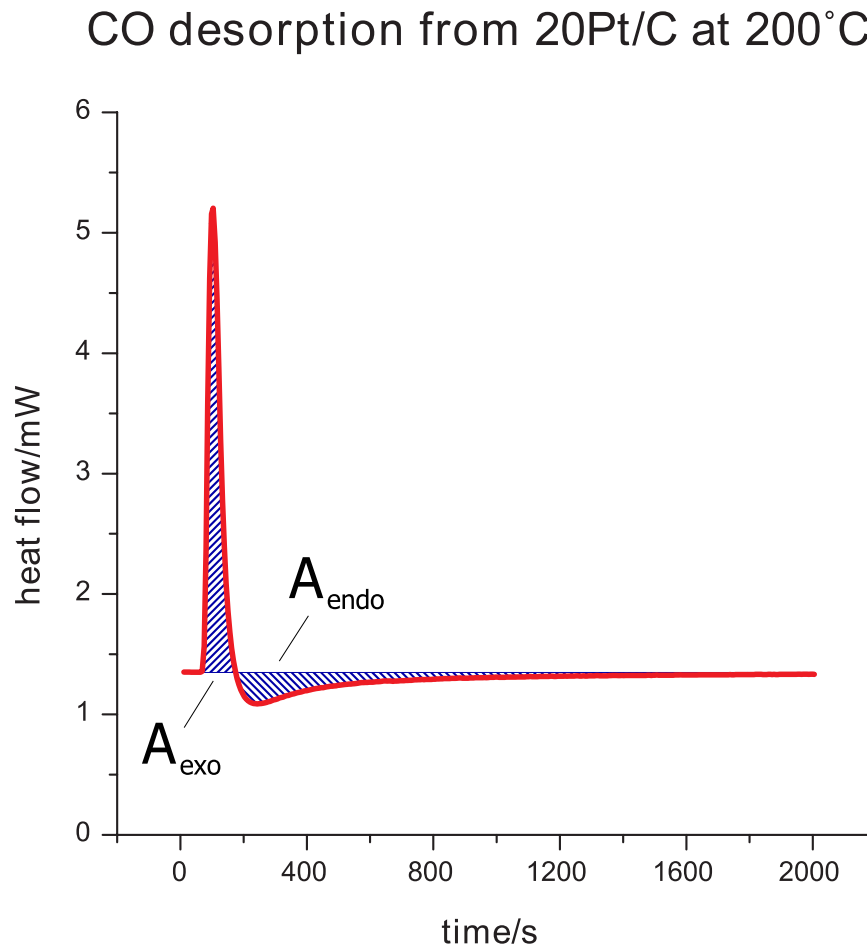


Abb.26 DSC-Signal nach einem CO-Puls an 20Pt/C bei 200°C (Beispielexperiment)

Zu Beginn der Pulsexperimente an einem reduzierten und in Inertgas ausgeheizten Katalysator fehlt der endotherme Peakteil (A_{endo}) aus Abb.26 noch gänzlich und die gesamte aufgegebene Stoffmenge verbleibt an der Katalysatoroberfläche. Solange am dem DSC nachgeschalteten Massenspektrometer kein CO detektiert wird, befindet man sich im Bereich der irreversiblen Adsorption. Differentielle Adsorptionsenthalpien können hier in einfacher Weise aus der Fläche des Wärmeflusspeaks (A_{exo}) und der zudosierten Stoffmenge an Adsorptiv des entsprechenden Pulses bestimmt werden. Ab einer bestimmten Pulszahl erfolgt jedoch der Eintritt in die Sättigungsphase des Katalysators. Teile der zudosierten Adsorptivstoffmenge desorbieren nach der Pulsaufgabe und werden am Massenspektrometer detektiert; der Bereich der reversiblen Adsorption beginnt. Auf den exothermen Peak der

Adsorption folgt dann ein endothermer Peak der Desorption (A_{endo}); Abb.26 ist ein typisches Beispiel für einen solchen teilweise reversiblen DSC-Peak. In diesem Bereich ergibt sich die für die Berechnung differentieller Adsorptionsenthalpien benötigte Stoffmenge aus der zudosierten Adsorptivstoffmenge abzüglich der den Reaktor verlassenden Stoffmenge.

Mehrere Vertiefungs- und Diplomarbeiten ^[529,530,531] haben gezeigt, dass bei der DSC-Methode mit vielfältigen Schwierigkeiten zu rechnen ist. Einerseits konnte beobachtet werden, dass die Reproduzierbarkeit der Messung mitunter mangelhaft ist, andererseits sind bestimmte Phänomene auch gut reproduzierbar. Die Ursache-Wirkungsbeziehung hat sich jedoch als nicht vollständig verstanden erwiesen. Im Bereich der irreversiblen Wasserstoffadsorption haben sich Werte für die differentiellen Adsorptionswärmen ergeben, die reproduzierbar unter den mitgelieferten Daten des Kalorimeterherstellers liegen; auch die irreversibel adsorbierbare Stoffmenge an H_2 ist geringer. Weiterhin sind mit zunehmender Pulszahl zwar ebenfalls reversible Peaks erkennbar; Adsorptions- und Desorptionsteil des resultierenden Peaks sind jedoch auch nach langen Pulsperioden nicht flächengleich (Abb.26). Als vorrangige Ziele der Veränderungen am Kalorimeter während dieser Arbeit sind somit apparative Maßnahmen zur Sicherstellung guter Reproduzierbarkeit, Rationalisierung von Messdatenerfassung und –auswertung, Überprüfung der gemessenen Adsorptionswärmen im Bereich der irreversiblen Adsorption und das Aufzeigen möglicher Ursachen für die nicht zu erreichende vollständige Reversibilität gesetzt worden.

4.3.2.2 Experimenteller Aufbau zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit

Die Kalorimetrie ist eine leistungsfähige Charakterisierungsmethode, die jedoch beispielsweise empfindlich auf Verunreinigungen im Trägergas reagiert und eine höchstmögliche Sorgfalt beim Betrieb der Apparatur erfordert. Bereits während einer vorangegangenen Vertiefungsarbeit ^[529] hat sich gezeigt, dass ein Betrieb des Kalorimeters ohne nachgeschaltete Analytik nicht sinnvoll ist. Die während eines Wasserstoffpulses aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen lassen sich mit Hilfe des DSC sehr genau bestimmen; im Gegensatz zu anderen Charakterisierungsmethoden wie beispielsweise DRIFTS lässt die Kalorimetrie jedoch keine unmittelbaren Rückschlüsse über die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Vorgänge zu. Die eindeutige Zuordnung des verantwortlichen Oberflächenprozesses muss durch eine separate Analytik erfolgen. Die während des H_2 -Pulses detektierten Wärmemengen können auf Adsorptions-, aber auch auf Reduktionsschritte zurückzuführen sein. Es ist elementar zu wissen, ob nach dem Reaktor

Wasserstoff oder auch Wasser detektiert wird. Da ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) hierfür nicht ausreicht, ist dieser zu Beginn der Arbeiten durch ein Massenspektrometer (Pfeiffer Omnistar™ QS 422) ersetzt worden.

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass für verlässliche kalorimetrische Messungen die Reinheit des verwendeten Trägergases (Argon 5.0 / He 5.0) nicht ausreichend und eine Gasnachreinigung unabdingbar ist. Daneben wurden zu Beginn dieser Arbeit Maßnahmen gegen eine Diffusion der Umgebungsluft in die Abluftleitung getroffen; der Einsatz einer längeren Abluftleitung und eine Silikonöltauchung haben sich als zweckmäßig erwiesen.

Während einer vorangegangenen Vertiefungsarbeit ^[529] ist festgestellt worden, dass der Einsatz von Oxisorb™-Patronen die Anforderungen der Gasreinheit erfolgreich aber nicht nachhaltig erfüllen kann. Schon nach kurzer Zeit ist eine Reproduzierbarkeit im Vergleich zu Messungen mit frischen Patronen nicht mehr gegeben. Zweiter wesentlicher Schritt ist deshalb der Aufbau einer vorgeschalteten Gasnachreinigung gewesen, die Sauerstoffverunreinigungen über einen längeren Zeitraum sicher ausschließt und anschließend leicht und zeitnah regeneriert werden kann. Eine Kombination aus zwei in Reihe geschalteten Kartuschen hat sich als wirksam erwiesen. Die erste Kartusche enthält einen sog. BTS-Katalysator ^[532,533,534] (Kupferkatalysator zur Entfernung von Sauerstoff), der auch in Glove-Boxen Anwendung findet. Das Trägergas wird vom aktivierten BTS-Katalysator von verbliebenen Sauerstoffverunreinigungen befreit. Unmittelbar danach strömt das Trägergas über eine zweite Kartusche, die mit Molekularsieb (0,4 nm, Perlform etwa 2 mm, Merck) gefüllt ist; hierdurch wird das Trägergas getrocknet, bevor es schließlich zum kalorimetrischen Block gelangt. Im Gegensatz zu Oxisorb™-Patronen, die bereits nach wenigen Wochen ihre Wirkung verlieren, lässt sich so der Messbetrieb ohne Unterbrechungen über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten. Sobald am MS eine erhöhte Sauerstoff- bzw. Wasserkonzentration verzeichnet wird, ist eine Regeneration beider Kartuschen leicht möglich; der Messbetrieb muss im Optimalfall nur für zwei Tage (Regeneration und Referenzmessung) unterbrochen werden. Hierbei wird der BTS-Katalysator im Wasserstoffstrom reduziert und beide Kartuschen evakuiert. Anschließend wird mit Argon belüftet und das gesamte System über Nacht gespült. Zeigt die Referenzmessung am folgenden Tag keine Auffälligkeiten, kann der Messbetrieb wieder aufgenommen werden. Der so entstandene Aufbau (Abb.27) gestattet Experimente unter Sauerstoffausschluss (vgl. 4.3.2.5) mit hoher Reproduzierbarkeit; der Grundvoraussetzung für nachhaltig verlässliche Experimente mit Hilfe dieser diffizilen Methode.

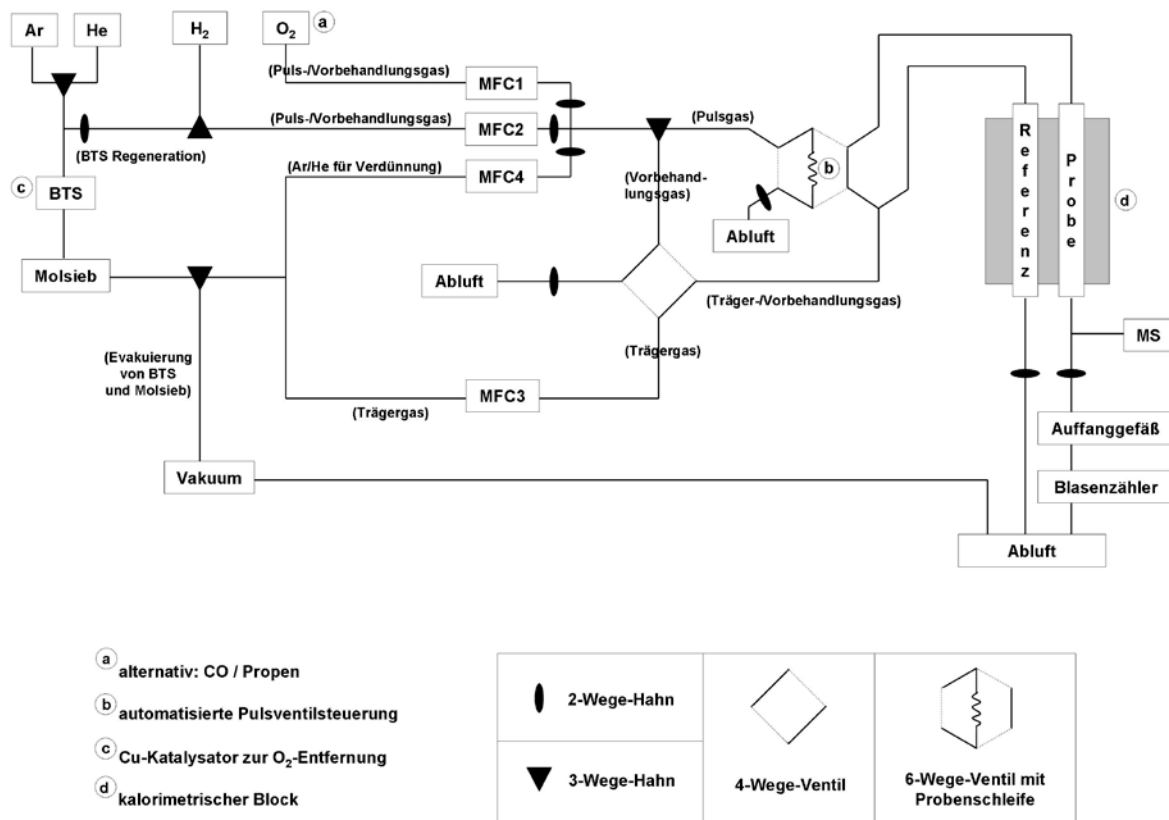


Abb.27 Schematische Darstellung der Peripherie des Kalorimeters

4.3.2.3 Rationalisierung von Messdatenerfassung und –auswertung

Bei den ersten Messungen am DSC 111 war noch eine manuelle Pulsaufgabe erforderlich, der Aufbau wurde während verschiedener Qualifikationsarbeiten jedoch durch eine automatisierte Steuerung des Probenschleifenventils erweitert. Der Vorteil des MS gegenüber einem WLD als Detektor für die den Reaktor verlassenden Gase zeigt sich auch hier: Die MS-Daten stehen für die Auswertung unmittelbar zur Verfügung, eine manuelle Eingabe der Peakflächen des WLDs vom Ausdruck des Integrators entfällt. Das Setaram DSC 111 gestattet so die weitgehende Automatisierung der Messdatenerfassung des Experiments, lediglich die Vorbehandlung des Katalysators erfordert die Anwesenheit des Experimentators (z.B. Wechsel von Argon auf Wasserstoff). Hardwareseitig war das Kalorimeter somit optimal für einen schnellen Messbetrieb mit guter Reproduzierbarkeit gerüstet.

Dennoch wäre eine wirkliche Rationalisierung der Experimente nicht möglich gewesen, da einer rationalisierten Messdatenerfassung immer eine effiziente Messdatenauswertung gegenüberstehen muss. Die Auswertung am DSC 111 ist zum einen dadurch erschwert, dass die gesamten experimentellen Daten zwar in einer Datei abgelegt werden können, dadurch

jedoch die Auflösung beeinträchtigt wird. Nur wenn das Experiment in diverse Zonen aufgeteilt wird (für ein übliches Experiment: ca. 10 Zonen), sind die Peaks in der bekannten Form aufgelöst. Dies hat den Nachteil, dass sich mit setsoft©-Bordmitteln das gesamte Experiment nicht mehr aus den Teilstücken zusammenfügen lässt und die Zonen nur separat betrachtet werden können. Das Experiment muss hinsichtlich der Temperaturrampen und Haltezeiten so geplant werden, dass ein Peak sich nicht über mehrere Zonen erstreckt, andernfalls wird die Auswertung stark erschwert. Selbst wenn ein Experiment ohne Schwierigkeiten verläuft ist die Auswertung mittels setsoft© sehr zeitaufwendig. Für die manuelle Integration von 100 Peaks und das Übertragen der Fläche nach MS Excel© muss mit einem Zeitaufwand von etwa 200 min gerechnet werden. Dies ist der Grund, warum Setaram bei den Referenzdaten ([Abb.28](#)) eine sehr große Schrittweite verwendet; ausgewertet wurden nur 9 Peaks. Um die Adsorptionswärmen wirklich annähernd ‚differentiell‘ zu bestimmen, muss die mit jedem Puls zudosierte Stoffmenge möglichst gering sein, wodurch jedoch mehr Pulse bis zum Erreichen der reversiblen Adsorption notwendig werden. Dadurch erhöht sich allerdings der Arbeitsaufwand durch die größere Anzahl an auszuführenden Integrationen.

Um die Auswertung und den Zugriff auf das Gesamtexperiment (Kombination der einzelnen Zonen) zu erleichtern, wurde eine automatisierte externe Auswertung der Messdaten auf Basis von VBA und MS Excel© entwickelt. Somit müssen nur noch die einzelnen Zonen aus setsoft© heraus exportiert werden, was zeitlich vertretbar ist. Von den experimentellen Gegebenheiten bietet sich eine Automatisierung an. Da das Pulsintervall vom Pulsgeber immer exakt gleich vorgegeben wird, muss nur für den ersten zu integrierenden Peak der Startpunkt der Integration (t_0) bekannt sein. Die Position der nächsten Peaks mit ($t_0 + 1 \cdot \text{Pulsintervall}$), ($t_0 + 2 \cdot \text{Pulsintervall}$), usw. ist vorgegeben. Vor der eigentlichen Integration müssen die Teilstücke („Zonen“) zusammengefügt werden; hierbei muss beim Anfügen der Einzelzonen jeweils das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten der vorangegangenen Zone berücksichtigt werden, da jede Zone bei $t = 0 \text{ s}$ beginnt. Anschließend erfolgt die automatisierte Integration des DSC-Signals und die erhaltenen Flächen werden nach Eingabe der notwendigen Informationen zur Pulsgröße und Katalysatormasse zur automatisierten Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen verwendet. Bei der Integration wird nicht nur die Peakfläche eines bestimmten Pulses vermerkt, sondern auch Anfangs- und Endpunkt der Integration, so dass direkt auf bestimmte Peaks bzw. Peakfolgen zugegriffen werden kann. Diese Navigation durch die Peaks eines Experiments führt zu einer wesentlichen Erleichterung der Auswertung. Daneben lässt sich sehr schnell eine Feinkorrektur der

automatisiert festgelegten Integrationsgrenzen eines Peaks realisieren, um Einflüsse der Grundlinie auszugleichen. Größter Vorteil der Automatisierung ist der um einen Faktor 100 kleinere Zeitaufwand. Nach dem Export der einzelnen Zonen wird für Import und Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen für die oben genannten 100 Pulse weniger als 2 Minuten benötigt; die Feinkorrektur auf Grund von Basislinienschwankungen gelingt ebenfalls in kurzer Zeit. Gleichzeitig kann, da Zeit nicht mehr der limitierende Faktor ist, eine mehr als 10-fach kleinere Schrittweite als die in den Setaram-Referenzdaten verwenden werden - in [Abb.28](#) wird dieser Unterschied deutlich.

4.3.2.4 Irreversible Adsorption

Nachdem durch die zuvor beschriebenen apparativen Veränderungen Messungen unter Sauerstoffausschluss realisiert werden konnten, sind nun Experimente an Referenzsystemen durchgeführt und mit Literaturdaten verglichen worden.

Messungen zur irreversiblen Wasserstoffadsorption an einem Platinkatalysator (6Pt/SiO₂-iw, s. [4.5.6](#)) liefern – reproduzierbar – geringere Werte für die Adsorptionswärmen als die vom Kalorimeter-Hersteller angegebenen. Zu Beginn des Experiments ergeben sich für 6Pt/SiO₂-iw Adsorptionswärmen im Bereich von ca. 80-90 kJ/mol(H₂) ([Abb.28](#), „conventional pre-treatment“); auch die irreversibel adsorbierbare Stoffmenge an H₂ ist geringer als in den Abbildungen der Prospektdaten des Kalorimeter-Herstellers ([Abb.28](#), „setaram reference“). Obwohl selbst Katalysatoren mit gleichem Metallgehalt nicht zwingend vergleichbare Ergebnisse liefern müssen, wurden mögliche Ursachen für die Abweichung gesucht. Im Allgemeinen zeigt die Erfahrung, dass die Vorbehandlung maßgeblichen Einfluss auf die gemessenen Adsorptionswärmen hat. Insbesondere ist auf eine vollständige Reduktion des untersuchten Katalysators zu achten. Daneben können Sauerstoffverunreinigungen im Trägergas, beispielsweise durch verbrauchte OxisorbTM-Patronen trotz ausreichender Reduktion zu Veränderungen der gemessenen Adsorptionswärmen führen. Generell gilt, dass ein nicht vollständig reduzierter Katalysator scheinbar höhere Adsorptionswärmen aufweist, da es zu einer Überlagerung von Adsorptions- und Reduktionswärmen kommt. Da die ersten Wasserstoffpulse zur Reduktion des Katalysators verbraucht werden, erhöht sich auch die Stoffmenge an H₂ die scheinbar „chemisorbiert“ wird.

Der Einfluss der Vorbehandlung soll nachfolgend verdeutlicht werden. Bestimmt wurden die differentiellen Wasserstoffadsorptionswärmen bei 50°C an einem vorbehandeltem bzw. unvorbehandeltem Platinkatalysator, 6Pt/SiO₂-iw (s. [4.5.6](#)). Die Katalysatormasse betrug jeweils 80 mg, es wurde Helium als Trägergas verwendet und die aufgebrachte Stoffmenge

betrug $8 \cdot 10^{-8}$ mol H_2 pro Puls. Wird $6Pt/SiO_2$ -iw nicht für 2 h bei $350^\circ C$ in Wasserstoffatmosphäre vorbehandelt, sondern nur analog in Argon ausgeheizt, so lassen sich Ergebnisse erzielen (Abb.28, „without pre-treatment“), die denen von Setaram (Abb.28, „setaram reference“) ähnlicher sind. Neben höheren Werten für die „Adsorptionswärmen“ vergrößert sich auch die irreversibel auf den Katalysator aufbringbare Stoffmenge an H_2 . Da es sich nur um vergleichbare Platinkatalysatoren handelt, sind gewisse Abweichungen nicht zu vermeiden; der Trend zeigt beim unvorbehandelten $6Pt/SiO_2$ -iw jedoch in eine ähnliche Richtung. Vom Kalorimeter-Hersteller sind keine genauen Angaben zur Vorbehandlung des Katalysators bekannt, hierdurch ist ein wirklicher Vergleich der beiden Experimente nicht möglich. Für die durchgeführten Messungen an in Wasserstoffatmosphäre vorbehandeltem $6Pt/SiO_2$ -iw (Abb.28, „conventional pre-treatment“) können Sauerstoffverunreinigungen im Trägergas ausgeschlossen werden, und die Ergebnisse sind – bei identischer Vorbehandlung – gut reproduzierbar. Die von Setaram gemessenen Werte für die Wasserstoffadsorption an einem Platinkatalysator (Abb.28, „6,28Pt/SiO₂“) sind für den ersten Puls beinahe doppelt so groß wie die Werte für vorbehandeltes $6Pt/SiO_2$ -iw bzw. Pt/SiO_2 -Vergleichsdaten aus der Literatur. Dumesic und Mitarbeiter finden beispielsweise zu keinem Zeitpunkt des Experiments an verschiedenen Pt/SiO_2 -Katalysatoren höhere Werte für die Wasserstoffadsorption als 105 kJ/mol, ^[535-542] auch Wang et al. ^[543] berichtet nur von Werten <90 kJ/mol. Letztere und Messdaten von Sharma et al. (Abb.29) ähneln den hier am DSC 111 gemessenen Werten für vorbehandeltes $6Pt/SiO_2$ -iw (Abb.28, „conventional pre-treatment“) stark, so dass kein Grund zum Zweifel an der Richtigkeit der gemessenen Daten bestehen sollte. Das DSC 111 sollte im Bereich der Chemisorption voll einsatzfähig sein.

Um für weitergehende Untersuchungen neben Wasserstoff auch Sauerstoff, CO oder Propen dosieren zu können, wurde die bestehende Gaszuführung entsprechend erweitert. Alle genannten Gase können sowohl zum Pulsen als auch zur Vorbehandlung des Katalysators verwendet werden; von besonderer Bedeutung wird später die Sauerstoffvorbehandlung von Silberkatalysatoren sein. Zunächst soll noch eine weitere Referenzmessung an $6Pt/SiO_2$ -iw vorgestellt werden; hierbei wurden die differentiellen Adsorptionswärmen von CO bestimmt. In Abb.30 sind die am DSC 111 gemessenen Daten den Messergebnissen aus der Literatur in Abb.31 gegenübergestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der an $6Pt/SiO_2$ -iw bestimmten differentiellen Adsorptionswärmen für CO (ca. 120 kJ/mol(CO); Abb.30) mit den Werten der Literatur (Abb.31), auch weitere Referenzdaten an verschiedenen Pt/SiO_2 -, ^[535-538,541,543-547] Pt/C - ^[255,548,549] und Pt /Zeolith-Katalysatoren ^[550] liegen in ähnlichen Bereichen.

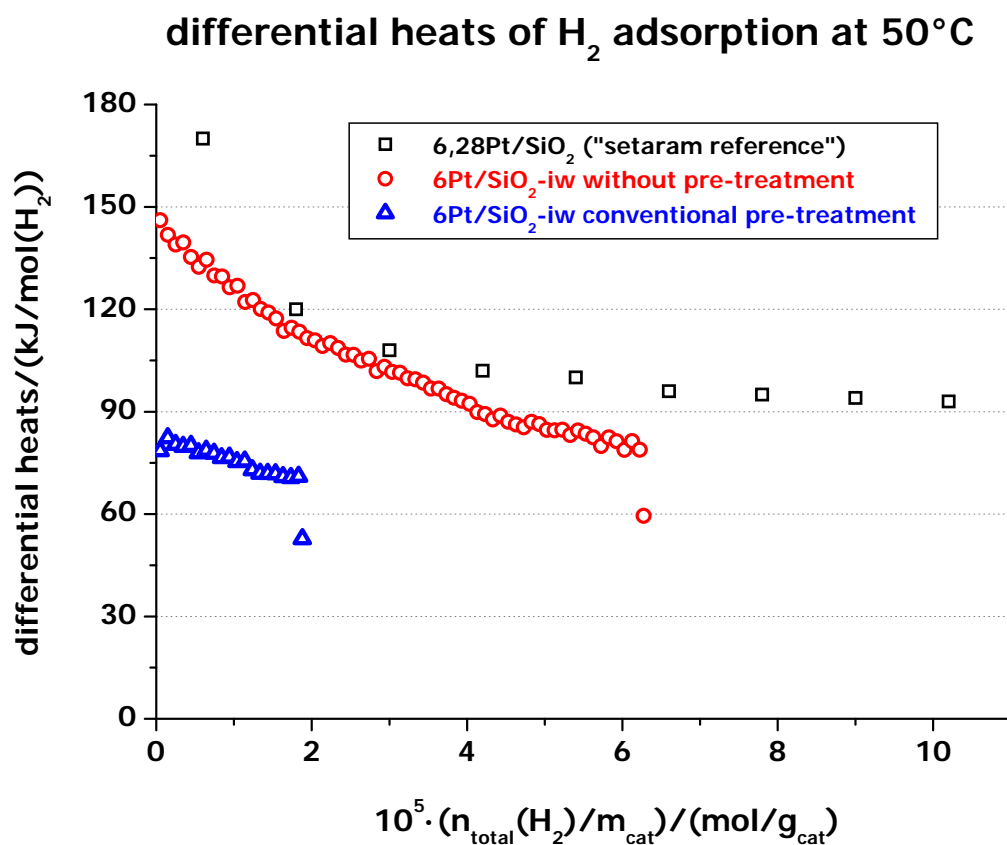


Abb.28 Differentielle H₂-Adsorptionswämen von verschieden vorbehandeltem 6Pt/SiO₂-iw

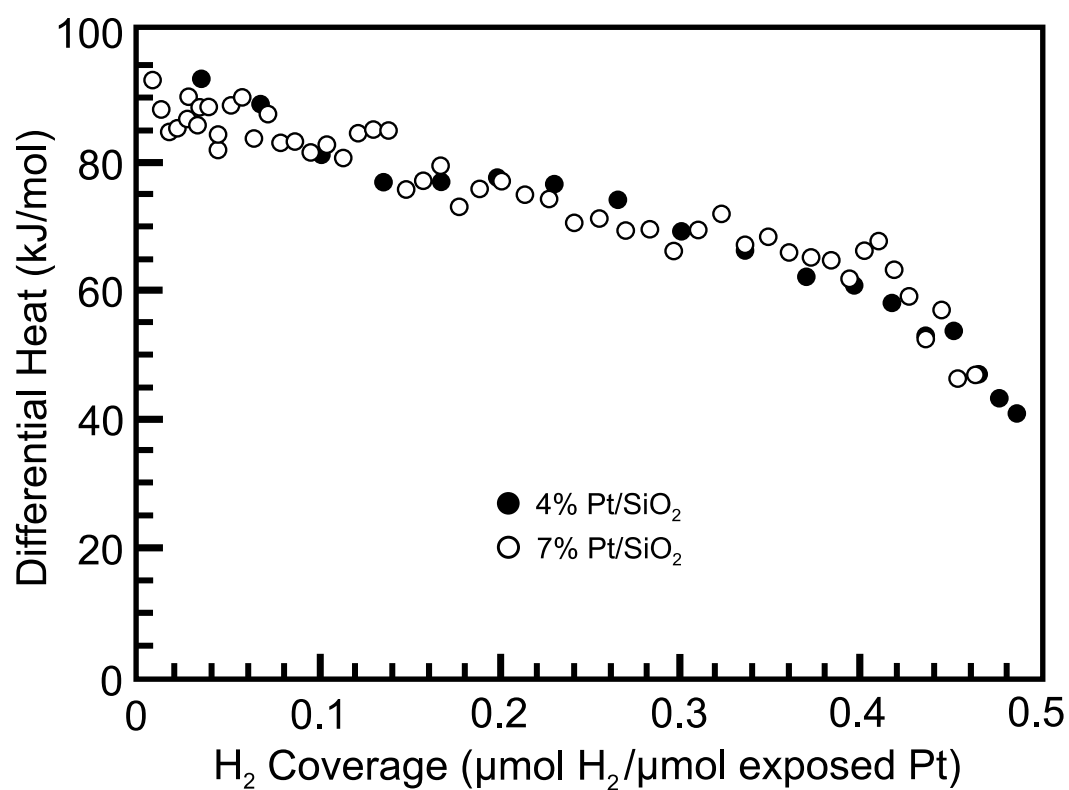


Abb.29 Differentielle H₂-Adsorptionswämen bei 403 K (graphisch überarbeitet aus [\[537\]](#))

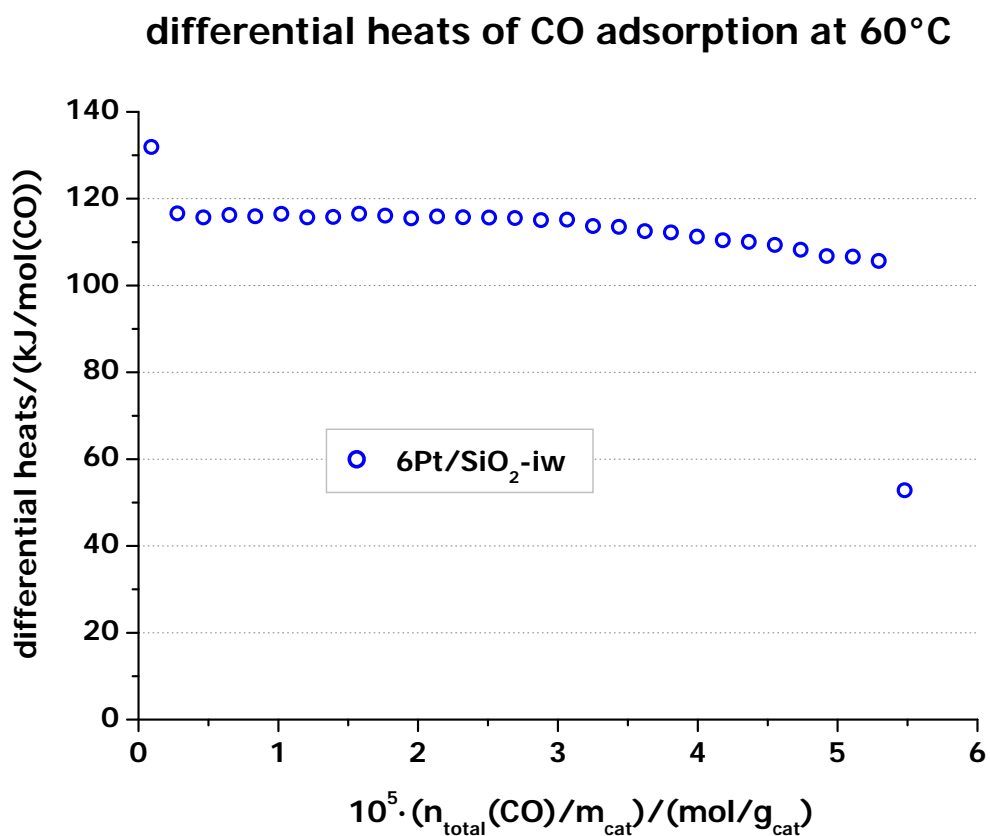


Abb.30 Differentielle CO-Adsorptionswärmen an 6Pt/SiO₂-iw bei 60°C

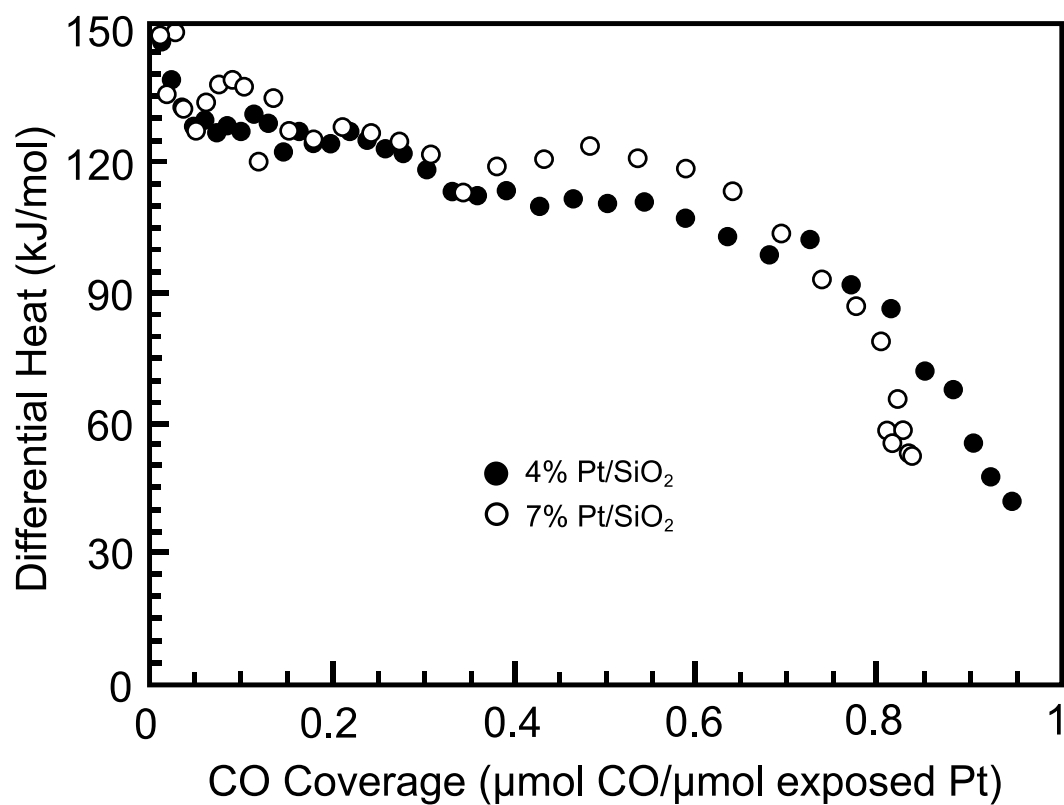


Abb.31 Differentielle CO-Adsorptionswärmen bei 403 K (graphisch überarbeitet aus [\[537\]](#))

Zur weiteren Verifizierung der Methode wurden die Experimente auf Katalysatoren mit reduzierter H_2 -Chemisorption erweitert; dies war besonders im Hinblick auf eine spätere verlässliche Charakterisierung von Silberkatalysatoren nötig. Hierzu sind die differentiellen Adsorptionswärmen an drei Ni-Sn-Katalysatoren (Katalysatormasse jeweils ca. 75 mg) mit verschiedenen Ni/Sn-Verhältnissen bestimmt worden. Zum Einsatz kamen neben (a) $15,3Ni/Al_2O_3$ auch die Katalysatoren (b) $12,5Ni-2,8Sn/Al_2O_3$ („ Ni_9Sn “) und (c) $4,2Ni-11,2Sn/Al_2O_3$ („ Ni_3Sn_4 “). Um eine optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, erfolgte für die vorgenannten Katalysatoren jeweils eine identische Probenvorbehandlung. Zunächst wurde von Raumtemperatur mit 10 K/min in H_2 -Atmosphäre auf 450°C aufgeheizt. Nach 2 h in H_2 bei 450°C wurde für 2 h in Argon bei 450°C ausgeheizt und anschließend mit -10 K/min in Ar auf die Messtemperatur von 120°C abgekühlt. Nach Stabilisierung bei dieser Temperatur wurden etwa 100 Pulse eines Gasgemisches von H_2/Ar (1:20) zudosiert, dies entspricht bei einem Probenschleifenvolumen von 63,3 μl einer Stoffmenge von $8 \cdot 10^{-8}$ mol H_2 pro Puls. Die ermittelten Werte für die differentiellen Adsorptionswärmen sind im folgenden Diagramm (Abb.32) zusammengestellt.

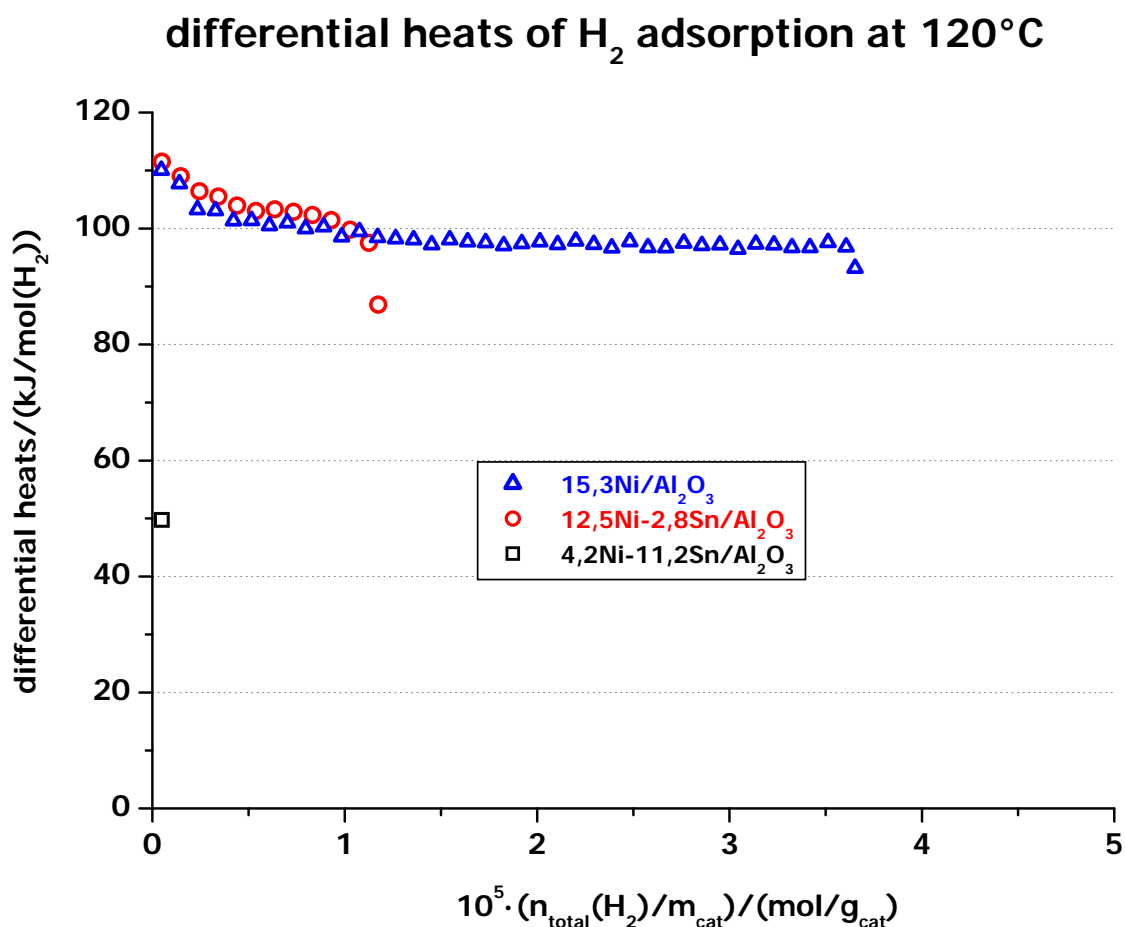


Abb.32 Differentielle Adsorptionswärmen von H_2 auf Ni_x-Sn_y/Al_2O_3 bei 120°C

Man erkennt daraus: je höher der Sn-Anteil am Gesamtmetallgehalt des Katalysators, desto geringer die irreversibel adsorbierbare Gesamtstoffmenge an H_2 . Beim Katalysator mit dem höchsten Sn-Anteil dieser Reihe ($4,2Ni-11,2Sn/Al_2O_3$) ist die Adsorption bereits beim 1. Puls leicht reversibel. Bei der Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen wird jedoch davon ausgegangen, dass die gesamte zudosierte Stoffmenge an H_2 auf dem Katalysator verbleibt, deshalb fällt der bestimmte Wert von etwa $50 \text{ kJ/mol}(H_2)$ für den 1. Puls bei $4,2Ni-11,2Sn/Al_2O_3$ zu gering aus. Da der Peak nur leicht reversibel ist, sollte die Adsorptionswärme im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren mit höherem Ni-Anteil jedoch geringer ausfallen als $100 \text{ kJ/mol}(H_2)$. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind zwischen $15,3Ni/Al_2O_3$ und $12,5Ni-2,8Sn/Al_2O_3$ keine Unterschiede im Betrag der differentiellen Adsorptionswärmen erkennbar, sie liegen jeweils im Bereich von ca. $100-110 \text{ kJ/mol}(H_2)$. Jedoch unterscheidet sich - wie zuvor erwähnt - die irreversibel adsorbierbare Gesamtstoffmenge an Wasserstoff. Bartholomew ^[551] und andere Autoren ^[552-559] geben für die Wasserstoffadsorptionswärmen an Nickelkatalysatoren Beträge im Bereich von $75-130 \text{ kJ/mol}$ an. Die ermittelten Werte von ca. 100 kJ/mol für $15,3Ni/Al_2O_3$ liegen genau in diesem Bereich.

4.3.2.5 Reversible Adsorption

Die vorstehenden Messungen belegen, dass das DSC 111 nach den genannten apparativen Maßnahmen im Bereich der irreversiblen Adsorption voll einsatzfähig gemacht worden ist. Gelangte man mit zunehmender Pulszahl jedoch in den Bereich der reversiblen Wasserstoffadsorption, so war festzustellen, dass die Peaks auch nach einer sehr großen Pulsanzahl nicht vollständig reversibel werden. Damit ist gemeint, dass der Betrag der Fläche des endothermen Peakteils (Desorption) den des exothermen Peakteils (Adsorption) unterschreitet. Zur quantitativen Beschreibung wird die Reversibilität R eines Peaks wie folgt definiert (vgl. Abb.26 bez. A_{exo} und A_{endo}):

$$R = \frac{|A_{endo}|}{A_{exo}} \quad (A_{endo} < 0)$$

Sind Adsorptions- und Desorptionsteil des Peaks betragsmäßig annähernd gleich groß, so ergibt sich ein vollständig reversibler Peak mit $R \approx 100\%$ (Abb.36, rote Kurve); beträgt die Fläche des Desorptionsteils jedoch (beispielhaft) nur $0,02 \text{ mJ}$ gegenüber einer Fläche von

0,03 mJ für den Adsorptionsteil des Peaks, so ist der Peak zu ca. 67% reversibel (Abb.36, blaue Kurve). Im Allgemeinen ist es aus praktischen Gründen sinnvoller, die Reversibilität aus der Fläche des exothermen Peakteils A_{exo} und der Gesamtpeakfläche A_{ges} zu bestimmen.

$$A_{\text{ges}} = A_{\text{exo}} - |A_{\text{endo}}| \quad (A_{\text{endo}} < 0)$$

$$R = \frac{|A_{\text{endo}}|}{A_{\text{exo}}} = \frac{A_{\text{exo}} - A_{\text{ges}}}{A_{\text{exo}}} = 1 - \frac{A_{\text{ges}}}{A_{\text{exo}}} \quad (A_{\text{endo}} < 0)$$

Wirklich reversible Peaks konnten nur erhalten werden, wenn kontinuierlich Wasserstoff ins Trägergas eingeschleust wurde. Dieses Phänomen wurde eher zufällig festgestellt, als nach einer Regeneration des Gasnachreinigungssystems vollständig reversible Peaks aufgezeichnet wurden. Ursache war eine nicht ausreichende Spülung der mit Wasserstoff regenerierten Kartusche. Nach gründlicher Evakuierung und Spülen mit Argon war wieder die gleiche mangelnde Reversibilität der Peaks festzustellen. Die untersuchten Katalysatoren wurden sowohl hinsichtlich des Aktivmetalls als auch bezüglich des verwendeten Trägermaterials variiert, um die Verursachung der experimentellen Probleme durch das betrachtete Katalysatorsystem auszuschließen. Unabhängig davon, welcher Katalysator verwendet wird, konnte keine reversible Wasserstoffadsorption beobachtet werden. Bei den bisher durchgeführten Experimenten zur Wasserstoffadsorption war immer der endotherme Peakteil kleiner als der vorhergehende exotherme Teil des Peaks; die Reversibilität lag etwa im Bereich 50-80%. Der ideale Wert für R, d.h. 100%, kann unter „normalen“ Bedingungen (keine Einschleusung von H₂ ins Trägergas) nicht erzielt werden. Es stellt sich die Frage, was die Reversibilität beeinflusst und wie man sie regulär erhöhen kann. Vorversuche haben gezeigt, dass die Temperatur ein wichtiger Einflussfaktor für die Reversibilität ist.

Deshalb sind temperaturabhängige H₂-Pulseexperimente (27°C, 100°C, 200°C, 300°C) am Platinkatalysator 6Pt/SiO₂-iw durchgeführt worden. Dieser wurde zunächst für 2 h bei 300°C in Wasserstoff (48 ml/min) reduziert und anschließend für 2 h in Argon (67 ml/min) bei unveränderter Temperatur ausgeheizt; während der Aufheiz- und Abkühlphase wurden Temperaturrampen von 10 K/min bzw. -10 K/min angewendet. Die eigentliche Messung wurde bei der jeweiligen Temperatur unter identischen Bedingungen durchgeführt: Zunächst erfolgte Absättigung mit Wasserstoff für 10 min und danach 30 min Desorption unter Argon. Somit sollte eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Experimente bei den verschiedenen Temperaturen gewährleistet werden. Im Anschluss an die vorgenannte standardisierte Vorbehandlung erfolgten immer drei Pulse H₂/Ar (3,9·10⁻⁷ mol H₂/Puls) im Abstand von

jeweils 10 min; ab dem 3. Puls sind erfahrungsgemäß keine Veränderungen mehr im resultierenden Peak zu beobachten. Abschließend wurde auf die nächsthöhere Messtemperatur aufgeheizt und die beschriebene Prozedur begann bei dieser Temperatur erneut. Nach dem Abschluss der Experimente bei 300°C wurde noch auf 400°C aufgeheizt. Neben der Kontrolle der Vorgänge am Kalorimeter fand zusätzlich eine Überwachung des den Probenreaktor verlassenden Gasstroms mit dem MS statt. Die Ergebnisse der Experimente an 6Pt/SiO₂-iw sind für verschiedene Temperaturen in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Bereich von 27°C bis 100°C ändert sich die Reversibilität nicht, von 100°C bis 200°C nur geringfügig, doch im Bereich von 200°C bis 300°C ergibt sich eine Steigerung um etwa 20 Prozentpunkte.

Tabelle 2 Temperaturabhängigkeit der Reversibilität der H₂-Adsorption an 6Pt/SiO₂-iw

Temperatur/°C	Reversibilität
27	57%
100	57%
200	63%
300	82%

Zur Übertragbarkeit der Temperaturabhängigkeit der Reversibilität auch auf andere Systeme sind Messungen zur Wasserstoffadsorption an einem Ruthenium-Katalysator (Ru/Al₂O₃, s. Abschnitt 4.5.7) durchgeführt worden. Die Vorbehandlung entsprach der in der zuvor aufgeführten Messreihe an 6Pt/SiO₂-iw (Reduktion H₂ / Ausheizen Ar bei 300°C für jeweils 2 h; Temperaturrampen von ± 10 K/min). Beginnend mit Messungen bei 300°C erfolgte anschließend ein Experiment bei 200°C und schließlich bei 100°C. Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefasst. Auch hier ist wiederum ein ähnlicher Trend der Temperaturabhängigkeit der Reversibilität erkennbar. Auffällig ist der ebenfalls deutliche Anstieg (23 Prozentpunkte) beim Übergang von 200°C zu 300°C.

Tabelle 3 Temperaturabhängigkeit der Reversibilität der H₂-Desorption an Ru/Al₂O₃

Temperatur/°C	Reversibilität
100	58%
200	57%
300	80%

Trotz aller getroffenen Maßnahme zum Sauerstoffausschluss wäre eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Reversibilität mit der Temperatur die Oxidation des an der Katalysatoroberfläche befindlichen Wasserstoffs gewesen. Der exotherme Peakanteil würde dann durch die Überlagerung von Adsorption und Reduktion größer ausfallen. Da die

Desorption des dabei gebildeten Wassers bei niedrigeren Temperaturen gehemmt sein sollte, würde der endotherme Teil des Peaks bei tieferer Temperatur zusätzlich vermindert, wodurch die geringere Reversibilität bei den niedrigeren Temperaturen erklärbar wäre.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde nun nach der letzten Messung (100°C) an Ru/Al₂O₃ (s. 4.5.7) noch einmal unter MS-Kontrolle auf höhere Temperatur aufgeheizt. Sollte die zunehmende Reversibilität bei höherer Temperatur durch vorgenannte Redoxprozesse resultieren, so müssten beim Aufheizen von 100°C auf 300°C deutliche Mengen Wasser desorbieren, da sie bei höherer Temperatur nicht mehr an der Katalysatoroberfläche stabilisiert wären. Beim Aufheizen (Abb.33) wird am MS nur H₂, jedoch kein H₂O detektiert; eine Oxidation der Oberfläche und Bildung von H₂O ist damit als Ursache der geringeren Reversibilität bei tieferen Temperaturen auszuschließen. Der so ausgeheizte Katalysator wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht im Argonstrom belassen. Am folgenden Tag wurden beim erneuten Aufheizen von Raumtemperatur auf 300°C immer noch geringe Mengen an Wasserstoff detektiert. Dies zeigt, dass die nach dem Ausheizen vom Vortag verbliebenen Spuren an Wasserstoff auch nach längerer Zeit im Trägergasstrom unverändert vorliegen und der Sauerstoffausschluss im System gewährleistet ist.

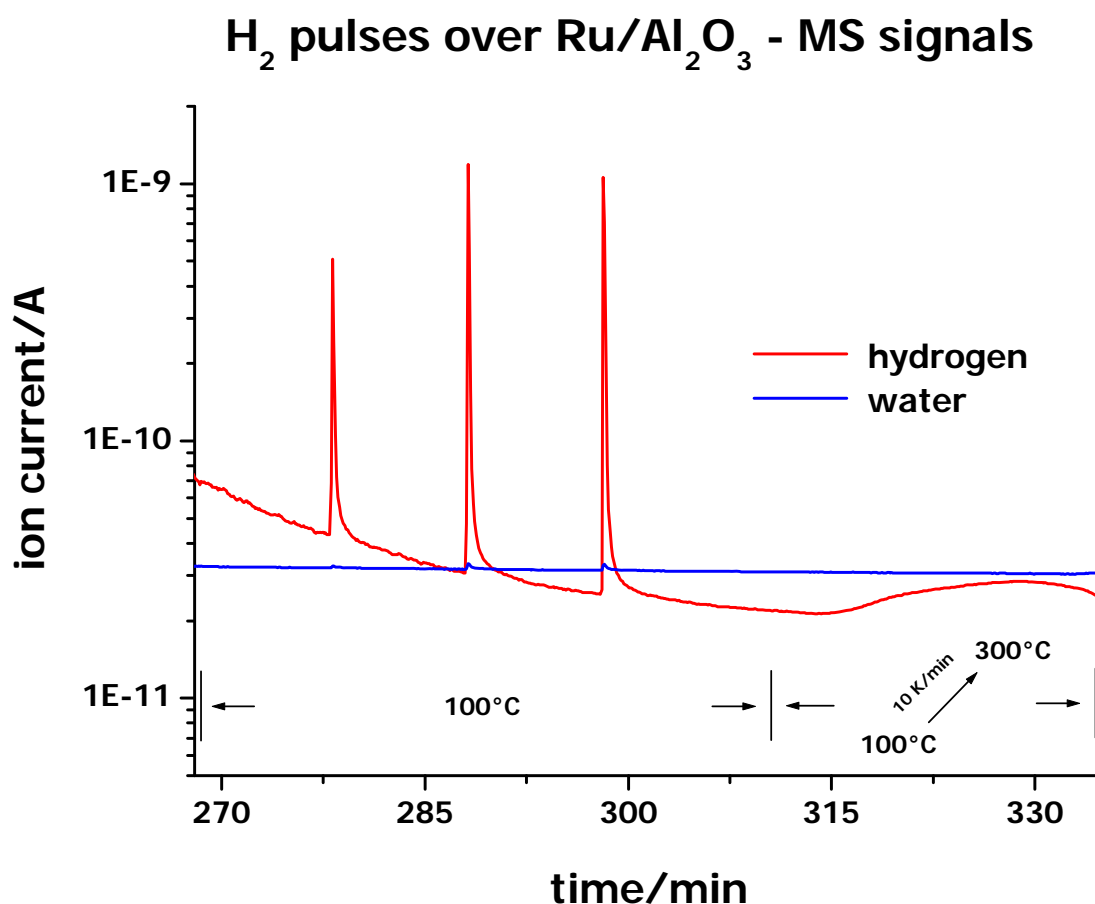


Abb.33 MS-Kontrolle: H₂-Pulse bei 100°C und anschließendes Aufheizen (10 K/min)

Gleiches gilt für den zuvor verwendeten Pt-Katalysator, 6Pt/SiO₂-iw, der in einer Messreihe von 27°C-300°C ([Tabelle 2](#)) untersucht wurde. Beim Aufheizen von 200°C auf 300°C erfolgt ein deutlicher Anstieg der Wasserstoffkonzentration, das gleiche Phänomen tritt beim abschließenden Aufheizen auf 400°C auf. Um sicherzustellen, dass der Wasserstoff tatsächlich beim Aufheizen vom Katalysator desorbiert, sind zwei Experimente durchgeführt worden: (1) Die Katalysatormasse ist verdreifacht worden, was einen deutlicheren H₂-Anstieg beim Aufheizen auf 300°C bewirkte. (2) Zusätzlich ist eine Referenzmessung an reinem Träger durchgeführt worden; dieser zeigte beim Aufheizen keine Wasserstoffdesorption.

Auffällig ist, dass die Wasserstoffdesorption genau in dem Temperaturbereich auftritt, in dem eine deutliche Zunahme der Reversibilität erfolgt; ein Zusammenhang war nicht ausgeschlossen. Da, wie aus den temperaturabhängigen Messungen ersichtlich ist, die Wasserstoffdesorption erst bei sehr hohen Temperaturen (300°C und darüber) stärker beschleunigt erfolgt, war es jedoch zunächst sinnvoll zu wissen, ob die am Kalorimeter gemessenen Temperaturen verlässlich sind. Hierdurch war auch eine gleichzeitige Überprüfung der am Kalorimeter gemessenen endothermen und exothermen Signale möglich. Die Kontrolle erfolgte dabei durch Schmelzen von Indium; sowohl für Probe als auch Referenz wurde jeweils ein Edelmetalltiegel verwendet. Der Proben Tiegel wurde mit 81,4 mg Indium gefüllt und ein Schmelz-/Erstarrungszyklus durchlaufen: Aufheizen von 130°C auf 180°C mit 3 K/min; anschließend wurde diese Temperatur für 10 min gehalten, bevor mit 3 K/min wieder auf 130°C abgekühlt wurde. Dieser Zyklus wurde anschließend noch einmal wiederholt. Die Ergebnisse sind in [Tabelle 4](#) zusammengefasst:

Tabelle 4 gemessene Schmelz- Erstarrungsenthalpien für Indium

Zyklus	Schmelzenthalpie/(J/g)	Erstarrungsenthalpie/(J/g)	Reversibilität
1	27.6544	-27.7424	99.7%
2	27.6113	-27.6033	100.0%
Lit. (NIST)	28.4		

Auch die im Kalorimeter während des Schmelzens beim Aufheizen gemessenen Temperaturen (157-158°C) stimmen mit dem Schmelzpunkt von Indium (NIST: 157°C) überein. Bei vom Betrag her großen Enthalpien können im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig reversible Peaks erhalten werden. Hinsichtlich eines möglichen Auflösungsproblems sollte jedoch beachtet werden, dass die Integration des Erstarrungspeak der Indium-Referenzexperimente einen Wert von ca. -2,26 J liefert, der Adsorptionsanteil eines Peaks bei H₂-Pulsen an 6Pt/SiO₂ beträgt nur etwa -0,02 J. Dieser Adsorptionsteil des Peaks ist weiterhin noch scharf ausgeprägt gegenüber dem verbreiterten Desorptionsteil (vgl. [Abb.26](#)).

Weiteren Aufschluss über das Phänomen der Reversibilität von Peaks ergab sich bei der DSC-Charakterisierung von 20Pt/C (vgl. 4.5.7) mittels CO-Adsorption. Zur Vorbehandlung des Katalysators wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min langsam der Wasserstoffanteil eines H₂/He-Stroms erhöht, bis schließlich ein reiner Wasserstoffstrom (48 ml/min) vorlag. Nun wurde mit 10 K/min bei unverändertem H₂-Strom auf 300°C aufgeheizt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Nach dem Wechsel auf Argon (67 ml/min) wurde mit 10 K/min auf 400°C aufgeheizt und die Temperatur im Argonstrom für 60 min gehalten. Die folgenden Experimente an 20Pt/C wurden über den gesamten Temperaturbereich identisch geführt, so dass eine unmittelbare Vergleichbarkeit gegeben ist. Der Katalysator wurde bei der betreffenden Temperatur für 12 min mit einem CO/He-Gemisch (6,1 vol% CO, Gesamtvolumenstrom: 18,4 ml/min) gesättigt und anschließend der Reaktor für 120 min mit Ar gespült (Dauer, in der bei der niedrigsten Temperatur (100°C) die Grundlinie wieder erreicht wird). Abschließend wurde ein Puls reines CO (63,3 µl) zudosiert, bei 100°C wird nach etwa 60 min die Grundlinie am DSC wieder erreicht.

Abb.34 zeigt die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Desorption (DSC-Signal), man erkennt: Je höher die Temperatur, desto schärfer ist der Desorptionspeak ausgeprägt. Gleichzeitig wurde auch mit Hilfe des MS das den Reaktor verlassende CO detektiert. Durch eine Kalibrierung am inerten Träger (Vulcan XC-72) konnte so aus den Peakflächen des CO-Signals die absolute Stoffmenge an CO bestimmt werden, die den Reaktor verlässt. Wird diese summiert gegen die Zeit aufgetragen, ergibt sich das in Abb.35 dargestellte Diagramm. Man erkennt auch hier: Je höher die Temperatur, desto schärfer die Desorption des COs. Für 250°C und kleinere Temperaturen wird selbst nach 75 min (Konstanz der Grundlinie am DSC) der Sättigungswert der Kurve noch nicht erreicht.

Die zuvor dargestellten Experimente sind von besonderem Interesse, da hier bei höheren Temperaturen zum ersten Mal überhaupt in einer DSC-Messung unter regulären Bedingungen (keine Adsorptiveinschleusung ins Trägergas) vollständig reversible Peaks erhalten werden konnten. In Abb.36 sind die DSC- und MS-Signale der Experimente bei 200°C und 300°C noch einmal innerhalb eines Diagramms gegenübergestellt; die Abbildung soll die Unterschiede von teilweiser und nahezu vollständiger Reversibilität der Wärmeflusspeaks verdeutlichen. In Abb.37 sind die Reversibilität und die nach 4400 s desorbierte Stoffmenge an CO in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich eine gute Korrelation der Reversibilität und der desorbierten Stoffmenge an CO. Es sei angemerkt, dass eine Verdopplung der Strömungsgeschwindigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner Veränderung der Reversibilität führt (65% vs. 67% bei 100°C).

CO desorption from 20Pt/C (DSC)

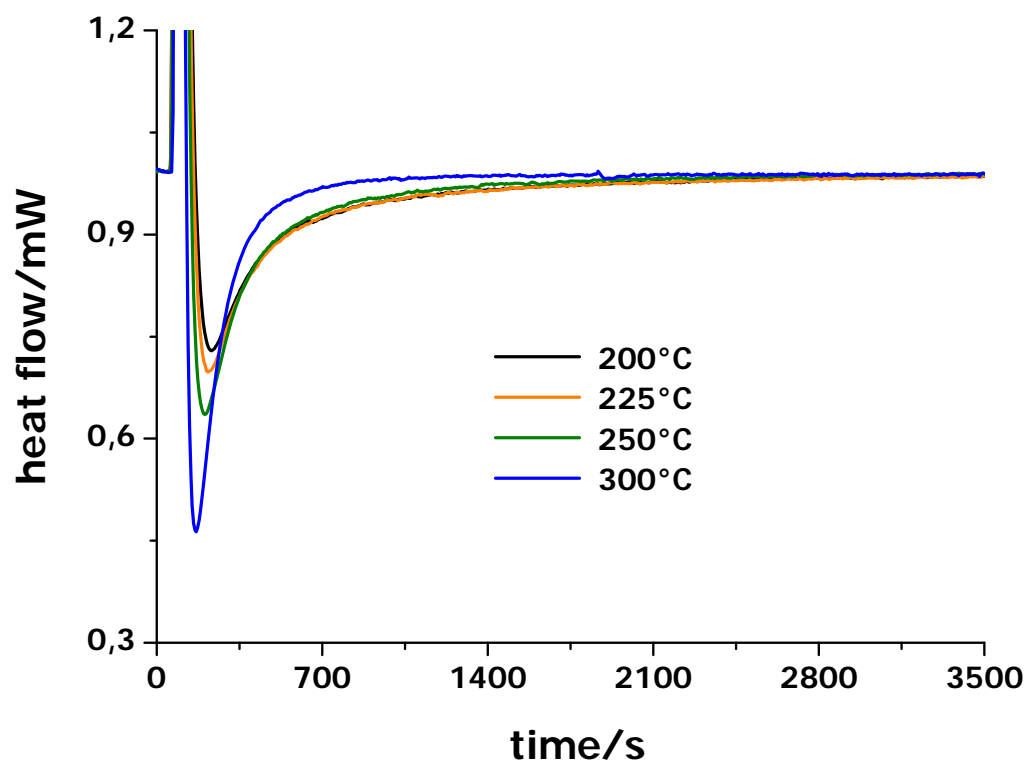


Abb.34 Desorptionsverhalten (DSC) im Temperaturbereich 200°C bis 300°C

CO desorption from 20Pt/C (MS)

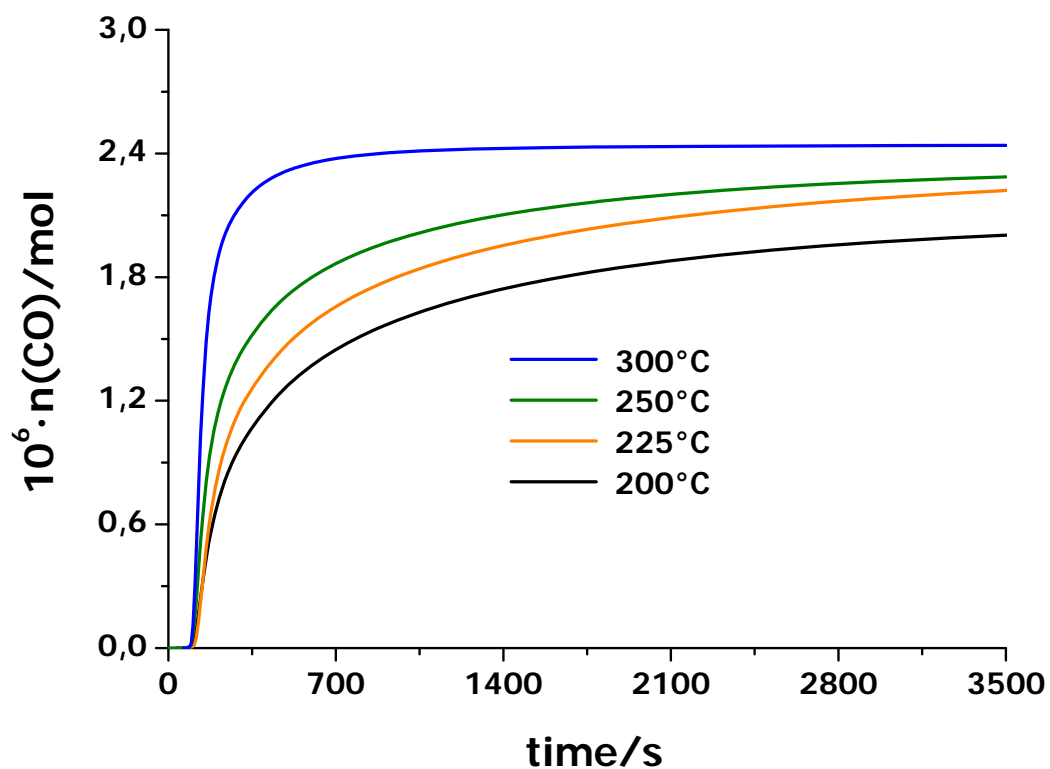


Abb.35 Desorptionsverhalten (MS) im Temperaturbereich 200°C bis 300°C

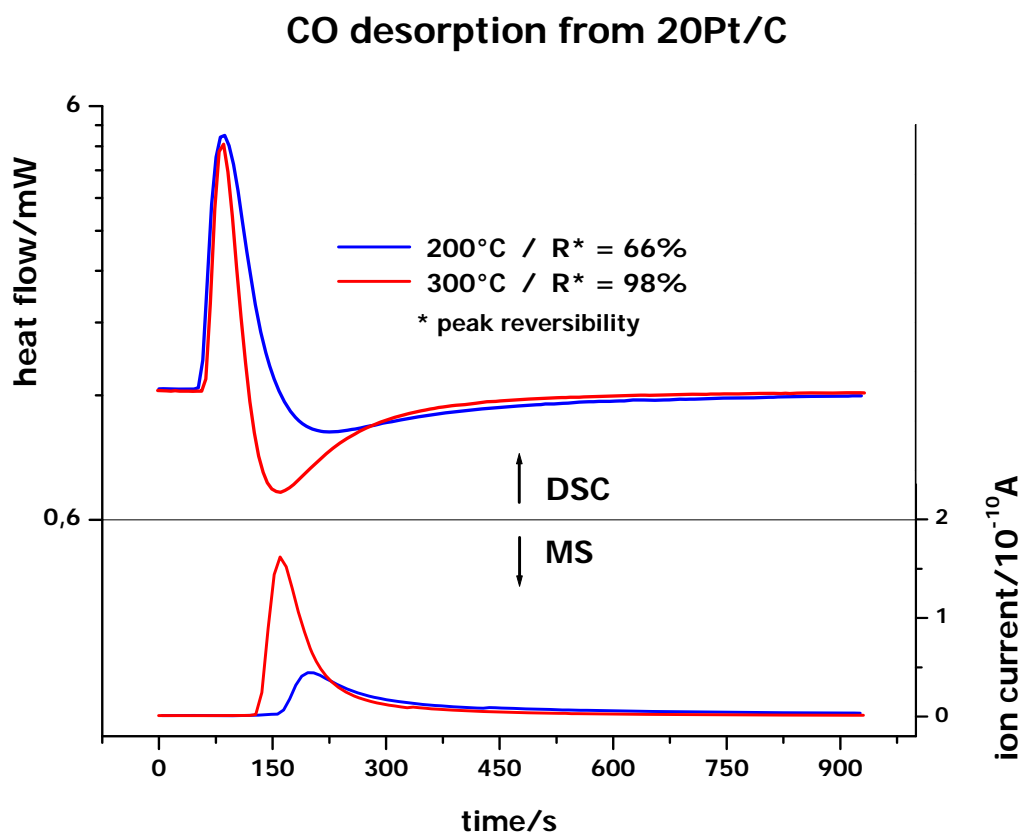


Abb.36 Vergleich zweier Wärmefluss-Peaks mit unterschiedlicher Reversibilität. Die Kurven wurden auf der Abszisse und den Ordinaten offsetkorrigiert.

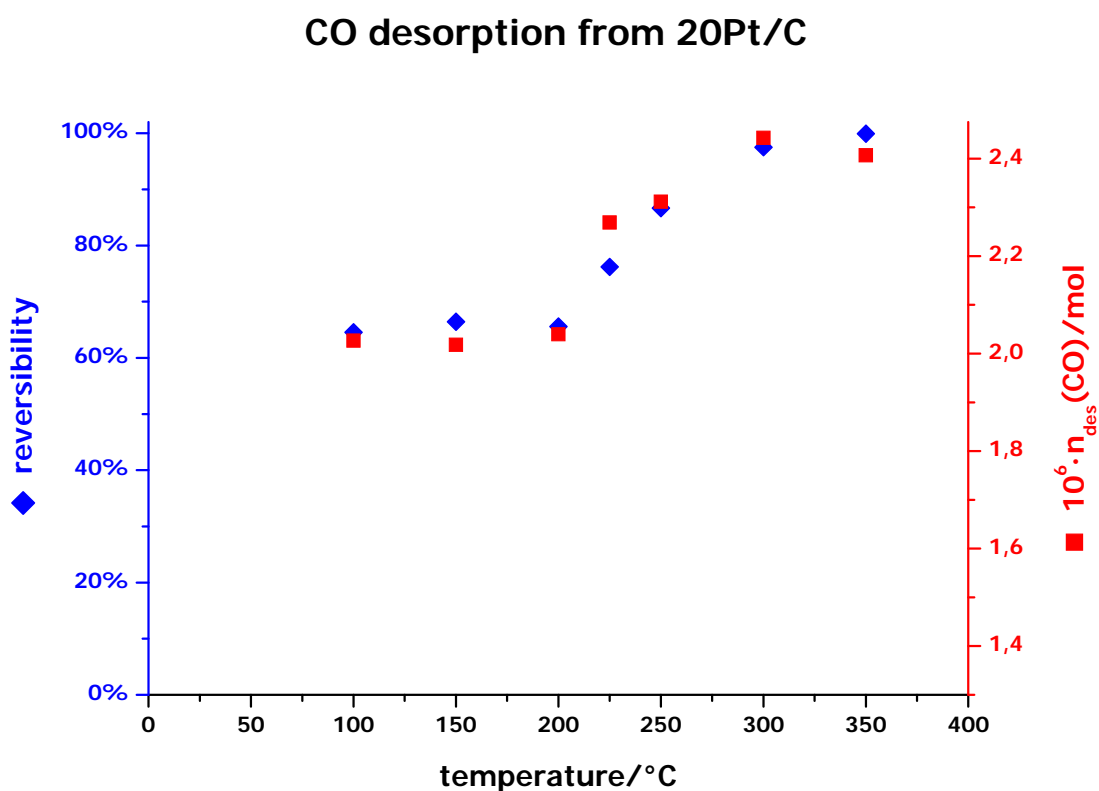


Abb.37 20Pt/C: Temperatur-Abhängigkeit der Reversibilität bzw. der desorbierten Stoffmenge an CO nach 4400 s im Temperaturbereich von 50°C bis 350°C.

Abschließend sollen die Ergebnisse hinsichtlich der Reversibilität eines Peaks kurz zusammengefasst werden. Im Falle der H_2 -Adsorption an $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $6\text{Pt}/\text{SiO}_2$ konnte gezeigt werden, dass die Temperatur die Reversibilität deutlich beeinflusst. In Experimenten bei 300°C wird gegenüber den Messungen bei 200°C eine um ca. 20 Prozentpunkte erhöhte Reversibilität festgestellt (Tabelle 2 bzw. Tabelle 3). Durch MS-Kontrolle wurde nachgewiesen, dass eine Adsorption von Wasser (gebildet durch Oxidation von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche) als Ursache für die geringere Reversibilität bei tieferen Temperaturen auszuschließen ist. Selbst wenn der Katalysator nach den H_2 -Pulsen und einer kurzen Ausheizphase dann über Nacht im Inertgasstrom belassen wird, erfolgt beim erneuten Aufheizen am folgenden Tag noch eine Desorption geringer Mengen Wasserstoff. Dies belegt deutlich, dass selbst eine längerfristige Exposition des Katalysators gegenüber dem Trägergas nicht zu einer Oxidation der dort verbliebenen Wasserstoffspuren führt und durch die Nachreinigung des Trägergases ein Sauerstoffausschluss gewährleistet sein sollte. Da die Desorption von H_2 genau im genannten Temperaturbereich erfolgt, in dem die Reversibilität merklich zunimmt, ist es plausibel zu postulieren, dass die Erhöhung der Reversibilität hin zu höheren Temperaturen durch eine verstärkte Wasserstoffdesorption verursacht wird. Für die CO-Desorption von $20\text{Pt}/\text{C}$ konnte dieser Zusammenhang in Abb.37 quantitativ erfasst werden. Auch hier tritt im gleichen Temperaturbereich wie bei den H_2 -Experimenten eine deutliche Zunahme der Reversibilität auf. Bei Wasserstoff konnte jedoch auch bei Temperaturen $>350^\circ\text{C}$ keine vollständige Reversibilität der Pulse erzielt werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied könnte die Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen sein. [560,561,562,563,564] Da es sich um eine Methode im Durchflussbetrieb handelt, wäre ein unbemerkter Stoffaustrag möglich: Eine stark verbreiterte Desorption des im Metall gelösten Wasserstoffs wird mitunter durch die Auflösungsgrenze des DSC nicht vollständig in den Messungen erfasst und könnte die Reversibilität von $R \approx 80\text{-}85\%$ der H_2 -Pulse erklären. Das Auflösungsvermögen spielt z.B. beim Schmelzen und Erstarren von Indium keine Rolle, um vom Betrag her gleiche exo- und endotherme Peaks zu erhalten. Bei Adsorptionsprozessen sind die erhaltenen Wärmemengen jedoch (Faktor $\approx 10^{-2}$) kleiner und der Desorptionspeak ist deutlich gegenüber dem Adsorptionspeak verbreitert (Abb.26). Kann bei den CO-Experimenten noch vollständige Reversibilität bei 300°C erzielt werden, so ist dies bei einer verbreiterten Desorption von im Metall gelösten Wasserstoff ggf. nicht mehr oder nur bei noch wesentlich höheren Temperaturen möglich. Der Nachteil einer großen thermischen Trägheit von Kalorimetern des Tian-Calvet-Typs ist bekannt. [522,565,566]

4.4 TAP

4.4.1 Einführung in die Methode

Die TAP-Methode (temporal analysis of products) ^[19,30,567-584] kann zur Bestimmung der Mikrokinetik einer heterogen katalysierten Reaktion genutzt werden und Hinweise auf den vorliegenden Reaktionsmechanismus geben. Durch eine geeignete Führung des Experiments können u.a. auch Aussagen zur Lebensdauer aktiver Oberflächenspezies unter den vorherrschenden Bedingungen getroffen werden. TAP zählt zu den instationären Untersuchungsmethoden. ^[410] Grundlage aller transienten Methoden ist die Störung eines im Gleichgewicht befindlichen Systems. Die Rückkehr in die neue Gleichgewichtslage des Systems kann mit geeigneten Methoden zeitaufgelöst beobachtet werden.

SSITKA (steady state isotopic transient kinetic analysis) als isotopen-transiente Methode unter stationären Reaktionsbedingungen arbeitet im Gasfluss, was auf Grund der verwendeten Isotope zu finanziellen Mehrbelastungen führt, TAP hingegen kommt mit geringsten Mengen dieser Isotope aus (0.01–10 nmol/Puls). Nachteil der TAP-Methode ist das Arbeiten im Hochvakuum, auf Grund des geringen Drucks unterscheidet sich z.B. der Bedeckungsgrad der Oberfläche deutlich von dem unter technischen Bedingungen. Trotz der schwierigen Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann die TAP-Methode Informationen liefern, die durch andere Experimente nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Auf Grund des geringen Drucks bei den TAP-Experimenten ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle groß im Vergleich zur Porengröße, d.h. sie werden häufiger ihren Impuls an die Porenwand als an andere Moleküle weitergeben, man befindet sich im Bereich der Knudsen-Diffusion. ^[580,584-588] Wird beispielsweise ein Puls einer H₂/Ne-Mischung aufgegeben, so sollte das Peakmaximum von Ne auf Grund der höheren Molmasse von Ne erst deutlich nach dem Peakmaximum von H₂ erscheinen. Wird die Zeitachse entsprechend normiert, d.h. $\text{Zeit} / \sqrt{\text{Molmasse}}$, so sollten die Kurven von H₂ und Ne übereinander liegen. Durch den Vergleich der Peaks von Reaktiv- und Inertkomponente lassen sich Aussagen zur Wechselwirkung der Reaktivkomponente mit dem Katalysator treffen. Die Inertkomponente gelangt diffusionskontrolliert zum Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), die Reaktivkomponente legt hingegen bei Wechselwirkung zusätzliche Adsorptions-, Oberflächenreaktions- und Desorptionsschritte zurück und erscheint daher trotz Molmassen-normierter Zeitachse später.

4.4.2 Experimenteller Aufbau

Der schematische Aufbau eines TAP-Systems ist in Abb.38 dargestellt:

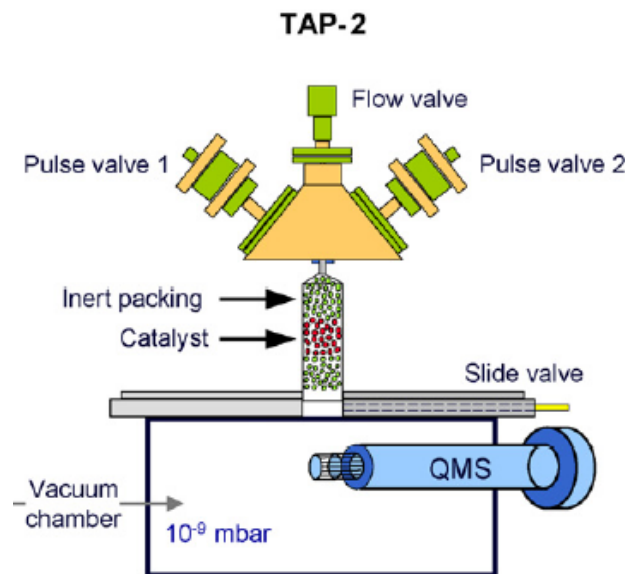


Abb.38 Aufbau eines TAP-Systems; entnommen aus Ref. ^[30]

Im Mikroreaktor befinden sich ca. 50 mg der zu untersuchenden Substanz zwischen zwei inerten Quarz-Schüttungen. Die Probe kann unter Normaldruck vorbehandelt werden, die eigentliche Messung findet im Hochvakuum statt (10^{-8} - 10^{-9} mbar). Dabei werden über die Pulsventile gewöhnlich etwa 10^{14} - 10^{15} Moleküle zudosiert. Die Pulsventile können rechnergestützt angesteuert werden; dabei wird eine Nadel durch ein elektromagnetisches Feld bewegt. Beim Anlegen eines Feldes wird die Nadel für Bruchteile einer Sekunde aus ihrer Ruhestellung bewegt; sie gibt dadurch die Öffnung zum Reaktor frei. Die zudosierten Moleküle diffundieren aus der vor Versuchsbeginn angesetzten Gasmischung über den Mikroreaktor, an dessen Ende sie durch das QMS detektiert werden. Die Pulsgröße kann über die Dauer des anliegenden elektromagnetischen Feldes reguliert werden; je länger die Nadel ausgelenkt bleibt, umso mehr Moleküle des Gasgemisches gelangen über den Mikroreaktor zum QMS.

Bei TAP-Experimenten werden die reaktiven Gasbestandteile mit Inertgasen verdünnt. Die Gasmischung gelangt durch Diffusion zur äußeren Katalysatoroberfläche und von dort durch das Porengefüge des Katalysators zu den aktiven Zentren. Hier können die reaktiven Gaskomponenten wechselwirken und umgesetzt werden, wohingegen die Inertgasbestandteile nicht wechselwirken. Die Produkte gelangen zusammen mit den nicht umgesetzten Edukten nach der Desorption vom aktiven Zentrum durch das Porengefüge des Katalysators zur äußeren Oberfläche und von dort zum QMS, wo sie detektiert werden.

4.5 Präparation der verwendeten Katalysatoren

4.5.1 9Ag/SiO₂-iw

35 g getrockneter Träger (Alfa – Johnson Matthey: Silica gel, large pore, granular, „BET 300“, Kornfraktion 200 – 500 µm, Porenvolumen von 2.2 ml/g) wurden mit einer filtrierten Lösung von 6,32 g (3,46 g Silber; m% = 9,00 %) Silberlactat (Sigma-Aldrich: „for histology“) in 77 ml H₂O versetzt, wobei kein weiterer Zusatz von Milchsäure erfolgte. Anschließend wurde für 48 h im Abzug abgedunkelt getrocknet (wird der imprägnierte Träger nicht lichtgeschützt gelagert, verfärbt er sich dunkel). Nach Trocknung im Trockenschrank unter Vakuum bei 60°C für 2 h wurde das Rohprodukt zur Reduktion auf mehrere Chargen aufgeteilt. Diese erfolgte für alle Chargen gleich; nach Aufheizen im Wasserstoffstrom (ca. 145 ml/min) mit 5 K/min wurde bei 325°C für 2 h weiter reduziert und anschließend mit 5 K/min weiterhin unter H₂ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Chargen wurden vereinigt und gut durchmischt. Die Lagerung des Katalysators erfolgte in lichtgeschützten, fest verschlossenen Gefäßen.

4.5.2 SiO₂ (l.a.)

Ziel war die Herstellung eines silberfreien Trägermaterials, das eine ähnliche Vorbehandlung erfahren hat wie der eigentliche Silberkatalysator 9Ag/SiO₂-iw. Die Silberlactat-Lösung wurde dabei durch eine Milchsäure-Lösung ersetzt, um der Präparation des Silberkatalysators möglichst nahe zu kommen.

SiO₂ (Alfa – Johnson Matthey: Silica gel, large pore, granular, „BET 300“, Kornfraktion 200 – 500 µm) wurde für 2 h bei 110°C im Vakuum getrocknet. 4,76 g trockene Substanz wurde mit H₂O, dem 10 Tropfen Milchsäure zugesetzt wurden, aus einer Bürette betropft (2,1 ml Lösung pro g(SiO₂)). Anschließend erfolgte Trocknung im Abzug für 48 h, danach im Trockenschrank für 2 h bei 80°C unter Vakuum. Die Behandlung im Formierofen für 2 h bei 325°C (5 K/min) unter H₂ führte zu einem hellen, gelbbraunlichen Endprodukt (ca. 4,5 g). Wie beim Silberkatalysator sind auch hier IR-spektroskopisch Reste von Zersetzungsprodukten des Lactats anhand vorhandener Banden im CH-Streckschwingungsbereich nachweisbar. Somit sollte bei SiO₂ (l.a.) eine bessere Vergleichbarkeit zu Ag/SiO₂-iw gegeben sein als beim Einsatz von unbehandeltem SiO₂.

4.5.3 9Ag/SiO₂-F (NaOH)

Die Präparation dieses Katalysators erfolgte nach einer in der Literatur ^[19] beschriebenen Methode. 20 g SiO₂ (Silica gel, large pore, granular, „BET 300“) wurden in destilliertem Wasser suspendiert. Eine Lösung von 3,2 g AgNO₃ (Fluka, „reinst“) in 50 ml H₂O und eine Lösung von 1,16 g NaOH (Merck, p.A.) in 50 ml H₂O wurden unter starkem Rühren innerhalb einer Minute zur Suspension des SiO₂ gegeben. Die Suspension wurde für 3 h weitergerührt, anschließend wurde filtriert, der Rückstand sorgfältig gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Kalzination erfolgte bei 250°C im Luftstrom für 2 h und Reduktion bei 325°C im Wasserstoffstrom für 2 h.

4.5.4 10Ag/SiO₂-imp

Der eingesetzte Katalysator wurde nach der in ^[209] beschriebenen Methode hergestellt. SiO₂ (Aerosil 200, Degussa) wurde dabei mit einer wässrigen Lösung von AgNO₃ (Fluka) imprägniert. Anschließend erfolgte Trocknung (100°C, 12 h), Kalzinierung im Luftstrom (175°C) und Reduktion im Wasserstoffstrom bei 250°C für 3 h.

4.5.5 Trägerfreies Silber

Die Darstellung des trägerfreien Silbers erfolgte jeweils *in situ* und wird bei der betreffenden Vorbehandlung näher beschrieben.

4.5.6 6Pt/SiO₂-iw

Dieser Platin-Referenzkatalysator wurde nach einer in der Literatur ^[531] beschriebenen Methode präpariert. 4,7 g SiO₂ (Silica gel, large pore, granular, „BET 300“, Kornfraktion 200 – 500 µm) wurden bei 120°C für 3 h im Vakuum getrocknet. 0,595 g Tetramin-Platin(II)-nitrat (Alfa Aesar) werden in 5,6 ml Wasser gelöst und in 20 µl-Schritten auf den Träger gegeben. Es wurde für 48 h im Exsikkator und anschließend für 4 h im Stickstoffstrom (6 L/h) bei 90°C getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte für 4 h bei 250°C (1 K/min) im Luftstrom (6 L/h) und die Reduktion für 4 h bei 325°C (5 K/min) im Wasserstoffstrom (10 L/h). Bereits nach der Kalzination verfärbte sich der Katalysator schwarz.

4.5.7 Sonstige Katalysatoren

Neben den zuvor beschriebenen Systemen wurden während dieser Arbeit auch Katalysatoren charakterisiert, die von Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden. Eine detaillierte Präparationsvorschrift kann/darf für diese Katalysatoren nicht angegeben werden. Es handelt sich um einen Rutheniumkatalysator, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mehrere Nickelkatalysatoren, $15,3\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $12,5\text{Ni}-2,8\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ („ Ni_9Sn “) und $4,2\text{Ni}-11,2\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ („ Ni_3Sn_4 “) sowie einen Platinkatalysator, $20\text{Pt}/\text{C}$.

4.6 REM

Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Abbildungen wurden an unterschiedlichen Geräten aufgenommen. Mit Ausnahme der Messungen an trägerfreiem Silber erfolgten alle REM-Experimente an einem HITACHI S-4000FEG mit EDX- (EDAX DX4), SE- (Sekundärelektronen) und BSE-Detektor (Rückstreuelektronen).

Das trägerfreie Silber wurde hingegen an einem ZEISS DSM 962 mit TRACOR VOYAGER EDX mit Sekundärelektronen- (SE), Rückstreuelektronen- (BSE) und Si-Detektor (EDX) charakterisiert (http://www1.tu-darmstadt.de/fb/ms/competence/Geraete.htm#pm_rem). Das Gerät besitzt folgende Charakteristika: Auflösung: 10 nm lateral, Spannung: 1 kV – 30 kV, Probengröße: max. 75mm x 75mm x 35mm (L x B x H), variabler Kippwinkel: 0° - 90°. Die Aufnahme der Bilder erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Arbeitsabstand von 19 mm.

4.7 TEM

Die TEM-Bilder wurden an einem mit LaB_6 -Kathode ausgestatteten JEOL JEM-3010 Mikroskop bei 300 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

Die Probenvorbereitung erfolgte durch Suspendierung des gemörserten Katalysators in Methanol (unter Ultraschall-Einwirkung) und Auftropfen der Suspension auf ein mit einem kontinuierlichen Kohlefilm bedampftes Kupfernetz („3,2 mm“).

5 Ergebnisse

5.1 DSC

5.1.1 Ag/SiO₂-iw – Wechselwirkung mit Wasserstoff

Im Folgenden werden kalorimetrische Untersuchungen zur Adsorption von Wasserstoff an Silberkatalysatoren geschildert. Zunächst wird auf die Experimente an 9Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.) eingegangen. Die Katalysatoren wurden unter identischen Bedingungen vorbehandelt, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten. 80 mg Katalysator wurden nach dem Aufheizen in H₂ von Raumtemperatur auf 325°C mit 10 K/min bei 325°C im unveränderten Wasserstoffstrom (48 ml/min) für weitere 2 h reduziert. Abschließend folgte eine Ausheizperiode in Argon (67 ml/min; 3 h), bevor mit dem eigentlichen Wasserstoff-Pulsexperiment bei 325°C ($8 \cdot 10^{-8}$ mol H₂/Puls) begonnen wurde. Die Ergebnisse beider Experimente sind in Abb.39 zusammengefasst. Während SiO₂ (l.a.) keinerlei Wechselwirkung zeigt, sind bei 9Ag/SiO₂-iw schwache Peaks erkennbar.

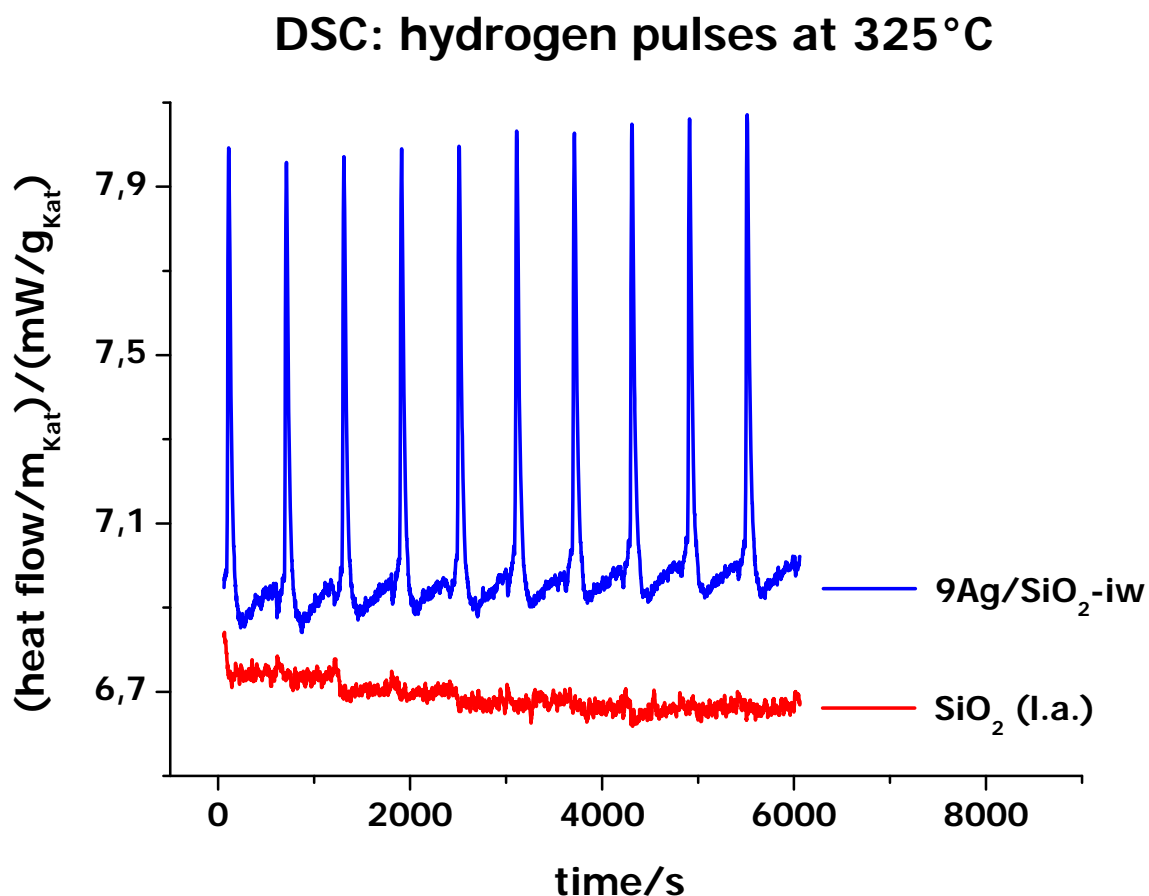


Abb.39 H₂-Pulse bei 325°C; Vergleich von 9Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)

Werden bei einem Platinkatalysator Pulse vergleichbarer H_2 -Stoffmenge dosiert (nicht gezeigt), so sind etwa 20 Pulse aufzugeben, bevor am MS allmählich Wasserstoff detektiert werden kann. $9Ag/SiO_2-iw$ konnte hingegen nur eine verschwindend geringe Wasserstoffmenge aufnehmen, bereits während des ersten Pulses wurde am MS Wasserstoff detektiert. Die den Reaktor verlassende Menge an H_2 konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nur schwer von Referenzmessungen an inertem Träger unterschieden werden. Da auf Grund der geometrischen Gegebenheiten im Kalorimeter (Zone der Empfindlichkeit des heat flow-Sensors) auch nicht beliebige Mengen an Katalysator verwendet werden konnten, ist eine verlässliche Bestimmung der irreversibel aufgenommenen Wasserstoffmenge nicht möglich. Dies hat zur Folge, dass eine Ermittlung der differentiellen Wasserstoffadsorptionswärmen an der nur geringen aufgenommenen H_2 -Menge scheitert. Es bleibt festzuhalten, dass die Wechselwirkung zwar im Vergleich zu Pt-Katalysatoren schwach ist, jedoch eindeutig und reproduzierbar nachgewiesen werden konnte.

Um auch die Temperaturabhängigkeit der H_2 -Adsorption zu untersuchen, wurden drei Experimente an $9Ag/SiO_2-iw$ durchgeführt. Die Vorbehandlung war jeweils identisch, es wurde von Raumtemperatur unter Wasserstoff mit 10 K/min auf 325°C aufgeheizt und diese Temperatur für 2 h unter unverändertem H_2 -Strom (48 ml/min) gehalten. Anschließend erfolgte die Desorption bei 325°C unter Argon (67 ml/min) für ebenfalls 2 h, bevor auf die jeweilige Messtemperatur abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur unter Argon gehalten wurde. Im Anschluss daran erfolgte das eigentliche Pulsexperiment, auch hier wurden $8 \cdot 10^{-8}$ mol H_2 pro Puls zudosiert. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit dem verwendeten Silberkatalysator fällt deutlich geringer aus als bei einem vergleichbaren Pt/ SiO_2 -Katalysator. Vor allem bei tieferer Temperatur ist die Intensität der Peaks so gering, dass diese fast im Rauschen der Grundlinie untergehen (Abb.40). Eine quantitative Auswertung ist deshalb auch hier nicht möglich. Die Experimente zeigen jedoch, dass selbst bei 100°C eine geringfügige Wechselwirkung mit Wasserstoff zu verzeichnen ist.

Bei Referenzmessungen mit dem verwendeten Trägermaterial allein ist selbst bei 325°C keine Wechselwirkung mit Wasserstoff erkennbar (Abb.39). Anhand von Abb.40 erkennt man: Je höher die Temperatur, umso stärker die Wechselwirkung des Ag-Katalysators mit Wasserstoff.

Hydrogen pulse sequences over 9Ag/SiO₂-iw

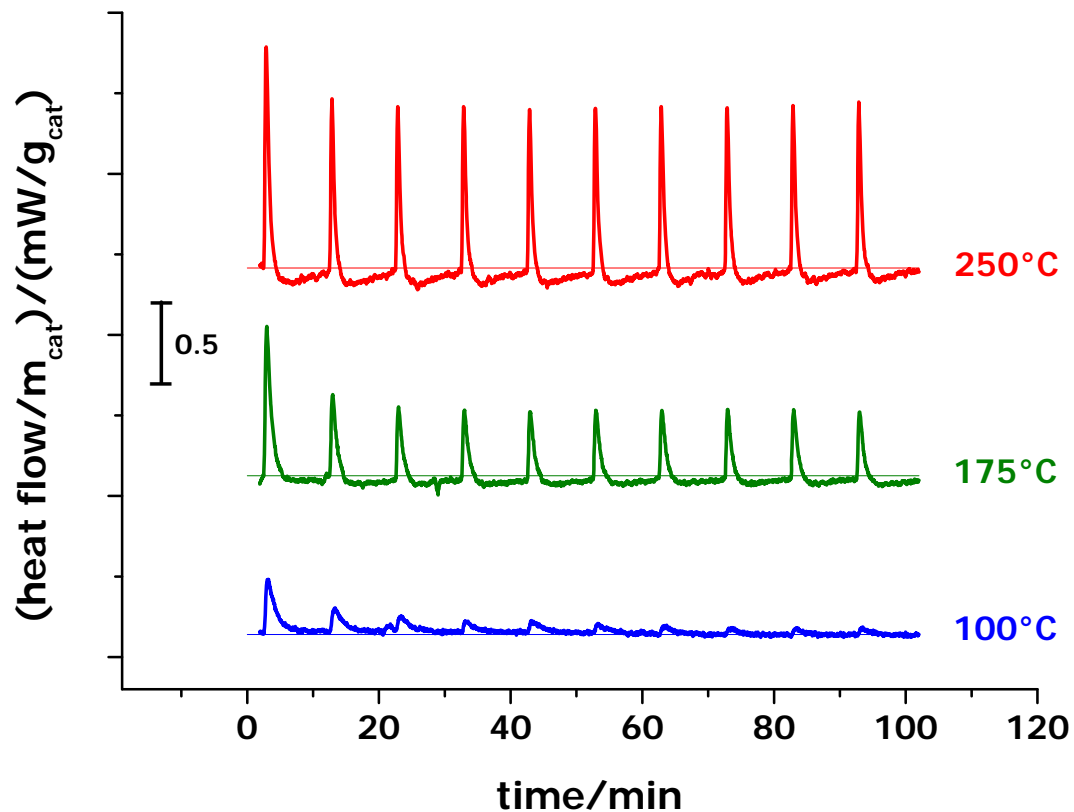


Abb.40 Wasserstoff-Pulse an 9Ag/SiO₂-iw im Temperaturbereich von 100°C bis 250°C; die Kurven wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit auf der Ordinate verschoben.

5.1.2 Ag/SiO₂-F (NaOH) – Wechselwirkung mit Wasserstoff

Temperaturabhängige kalorimetrische Messungen hinsichtlich der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silberkatalysatoren sind auch an 9Ag/SiO₂-F (NaOH) durchgeführt worden. Die Vorbehandlung während der Experimente wurde identisch zu den Messungen an 9Ag/SiO₂-iw gewählt. Die Ergebnisse der Untersuchungen bei 100°C, 175°C und 250°C sind in Abb.41 zusammengefasst. Wie bei 9Ag/SiO₂-iw wird auch bei 9Ag/SiO₂-F (NaOH) eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die Wechselwirkung bei 100°C ist sehr schwach, nimmt aber mit steigender Temperatur zu. Verglichen mit Pt-Katalysatoren ist die Wechselwirkung mit den untersuchten Silberkatalysatoren selbst bei der höchsten untersuchten Temperatur sehr gering. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den erhaltenen Daten zu 9Ag-SiO₂-iw (Abb.40), so ergibt sich ein ähnliches Bild.

H₂ pulse sequences over 9Ag/SiO₂-F (NaOH)

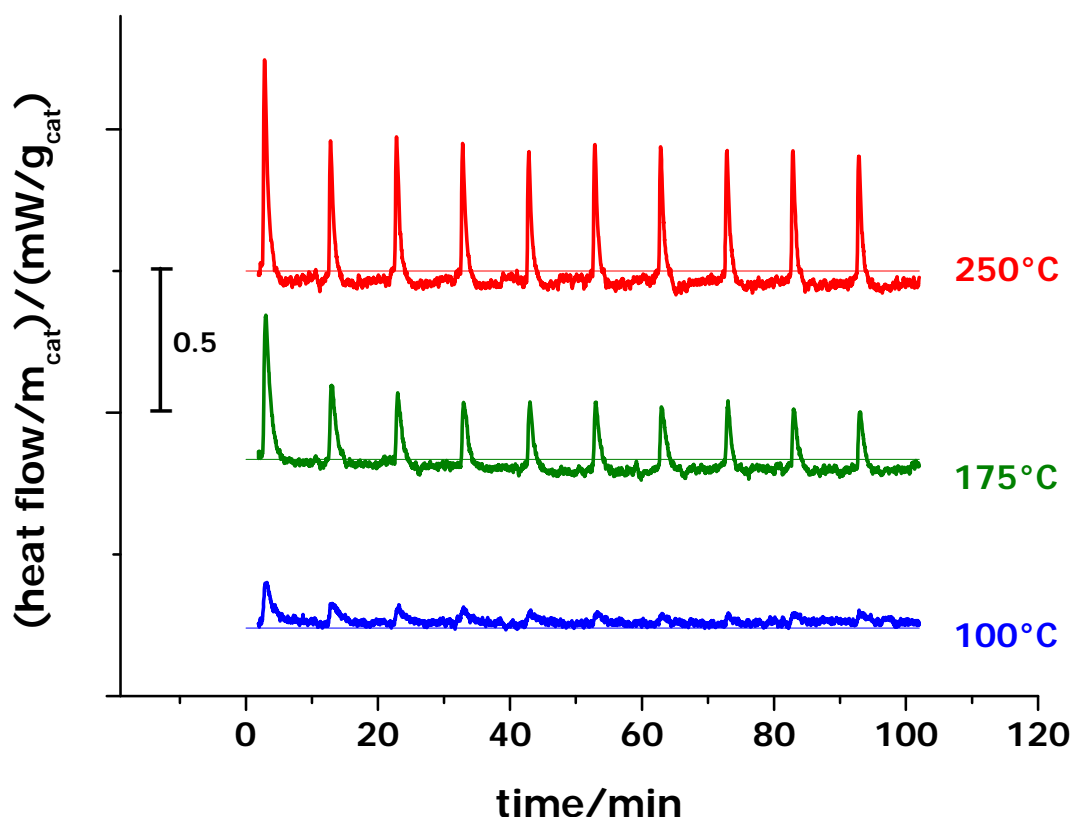


Abb.41 H₂-Pulse an 9Ag/SiO₂-F (NaOH) bei Temperaturen von 100°C bis 250°C; die Kurven wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit auf der Ordinate verschoben.

5.1.3 Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung

Theoretische Rechnungen belegen, dass reines Silber nicht mit Wasserstoff wechselwirken sollte, die Dissoziation von H₂ wird als endothermer Prozess beschrieben. ^[419,420,421,422] Da man in der Praxis nicht davon ausgehen kann, dass bei den verwendeten Silberkatalysatoren wirklich ‚reines Silber‘ vorliegt, stehen obige Befunde nicht im Widerspruch mit den theoretischen Rechnungen. Insbesondere der Einfluss von Sauerstoff darf bei den Experimenten nicht vernachlässigt werden. So belegen unter anderem katalytische Experimente, dass eine Sauerstoffvorbehandlung zu einer höheren katalytischen Aktivität des Silberkatalysators in Hydrierreaktionen führen kann. ^[1,20,235] Deshalb soll nachstehend auf den Einfluss einer Vorbehandlung (im Folgenden kurz: PV = Probenvorbehandlung bzw. PT = pre-treatment) mit Sauerstoff auf die Wasserstoff-Adsorption an 9Ag/SiO₂-iw eingegangen werden. Bei der Planung des Experiments war darauf zu achten, dass das H₂-Pulsexperiment nicht nur aus sicherheitstechnischen Aspekten keinesfalls unmittelbar auf die O₂-PV erfolgen

sollte. Andernfalls wären die Peaks der Wasserstoffadsorption von Reduktionspeaks überlagert; da diese stark exotherm sind, würde eine stärkere Wechselwirkung mit H_2 vorgespiegelt werden.

Zunächst wurde ein Experiment mit herkömmlicher PV durchgeführt: 80,3 mg $9Ag/SiO_2-iw$ wurden unter Argon (67 ml/min) mit 10 K/min von Raumtemperatur auf $305^\circ C$ aufgeheizt und für 95 min unter Argon bei $305^\circ C$ gehalten. Danach wurde bei unveränderter Temperatur für 150 min mit Wasserstoff (48 ml/min) reduziert und für 120 min in Argon ausgeheizt, bevor mit dem eigentlichen Pulsexperiment bei $305^\circ C$ begonnen wurde. Am darauf folgenden Tag wurde am gleichen Katalysator eine O_2 -PV vorgenommen, diese wurde nahezu identisch zur zuvor beschriebenen herkömmlichen PV durchgeführt, lediglich die 95-minütige Periode unter Argon bei $305^\circ C$ wurde durch eine Periode von 15 min unter Argon, 75 min unter Sauerstoff (11 ml/min) und 5 min unter Argon ersetzt. Anschließend wurde der Katalysator wie bei der herkömmlichen PV gründlich reduziert; während des Pulsexperiments selbst sind am MS keine H_2O -Peaks erkennbar. Allerdings belegt das MS während der Periode unter Sauerstoff die Bildung von CO_2 . Dies ist vermutlich auf eine Oxidation der durch die Präparation unvermeidlich auf dem Katalysator vorliegenden Lactat-Zersetzungsprodukte zurückzuführen. Weitere Hinweise für diese Überlegung lieferten DRIFTS-Untersuchungen. Hierbei wurde $9Ag/SiO_2-iw$ vor und 3 h nach der Oxidation durch Sauerstoff mit Hilfe von DRIFTS verglichen. Man erkennt einen leichten Rückgang der Bandengruppe im CH-Bereich (Lactat-Zersetzungsprodukte aus der Präparation) während des Wechsels auf Sauerstoff, parallel dazu ist CO_2 -Entwicklung im Spektrum erkennbar. Eine mögliche Überlagerung der vermuteten Modifizierung des Silbers durch den Sauerstoff durch die Oxidation der präparativ bedingten Lactat-Zersetzungsprodukte auf dem Katalysator machte eine Wiederholung der Experimente an nitratbasierten Ag-Katalysatoren erforderlich. $10Ag/SiO_2-imp$ wurde ausgehend von Silbernitrat präpariert. Die PV fand analog zu den Messungen an $9Ag/SiO_2-iw$ (s.o.) statt. Einziger Unterschied war das verwendete Pulsintervall (10 min für $10Ag/SiO_2$, 15 min für $9Ag/SiO_2-iw$). In Abb.42 bzw. Abb.43 sind die Ergebnisse der Experimente dargestellt, die blaue Kurve wurde jeweils aus Gründen der Übersichtlichkeit leicht diagonal nach unten verschoben. Da der optische Eindruck der Peakhöhe täuschen kann, wurde auch die Peakfläche, $dQ(Int,i)/mJ$, für beide Katalysatoren gegen die Zeit aufgetragen. Zu erkennen ist, dass nach einer O_2 -Vorbehandlung während eines Pulses deutlich mehr Wärme frei wird, als nach konventioneller Vorbehandlung (Abb.44 bzw. Abb.45). Für $9Ag/SiO_2-iw$ nimmt die mittlere Fläche eines Peaks um etwa 50% zu; auch der nitratbasierte Katalysator $10Ag/SiO_2-imp$ zeigt ein ähnliches Verhalten, hier nimmt die mittlere Fläche um ca. 45% zu.

Hydrogen pulses over 9Ag/SiO₂-iw at 305°C

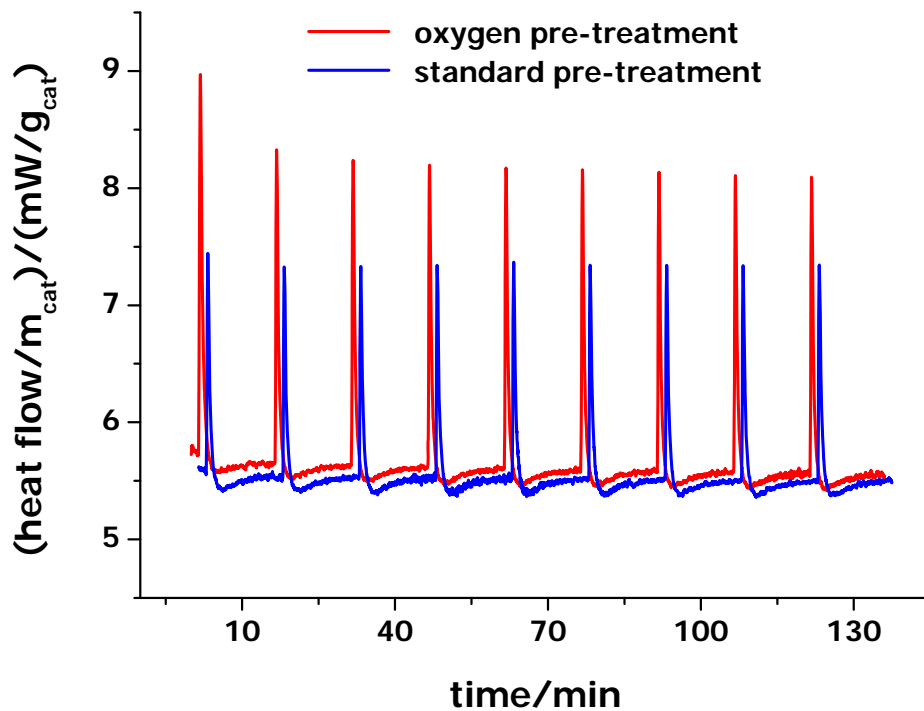


Abb.42 Wasserstoffpulse an 9Ag/SiO₂-iw nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Hydrogen pulses over 10Ag/SiO₂-imp at 305°C

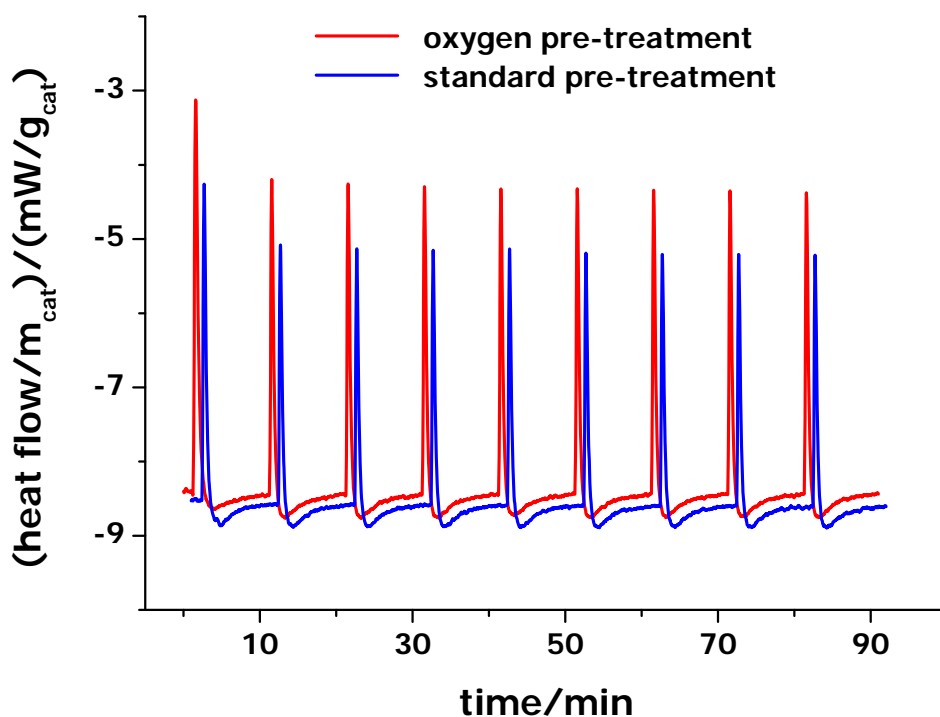


Abb.43 Wasserstoffpulse an 10Ag/SiO₂-imp nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Hydrogen pulses over 9Ag/SiO₂-iw at 305°C

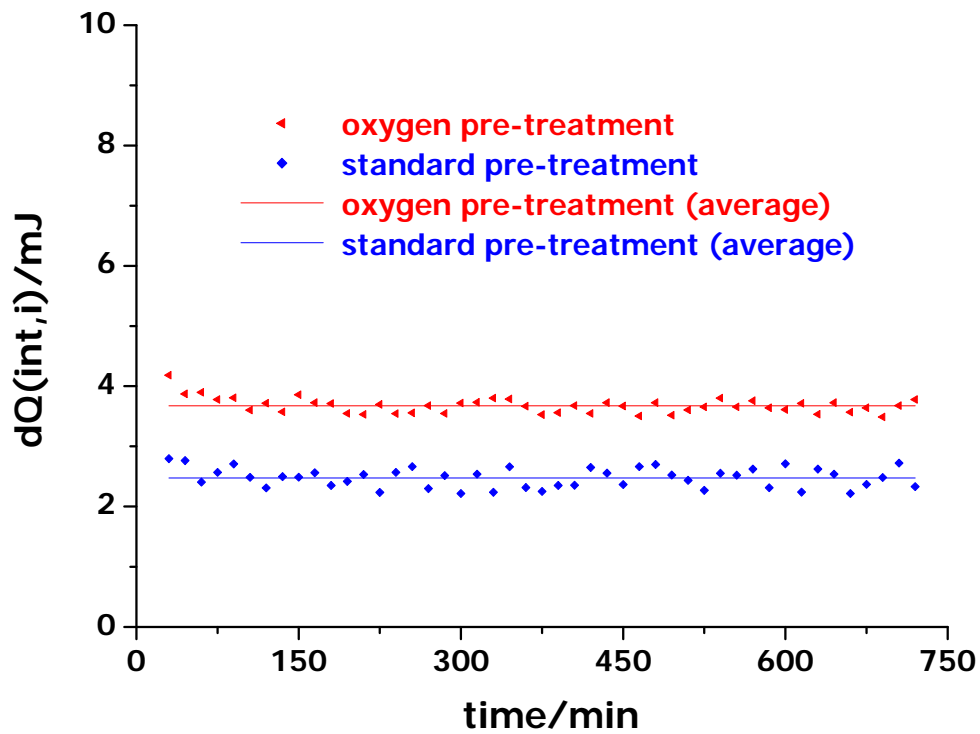


Abb.44 H₂-Pulse an 9Ag/SiO₂-iw nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Hydrogen pulses over 10Ag/SiO₂-imp at 305°C

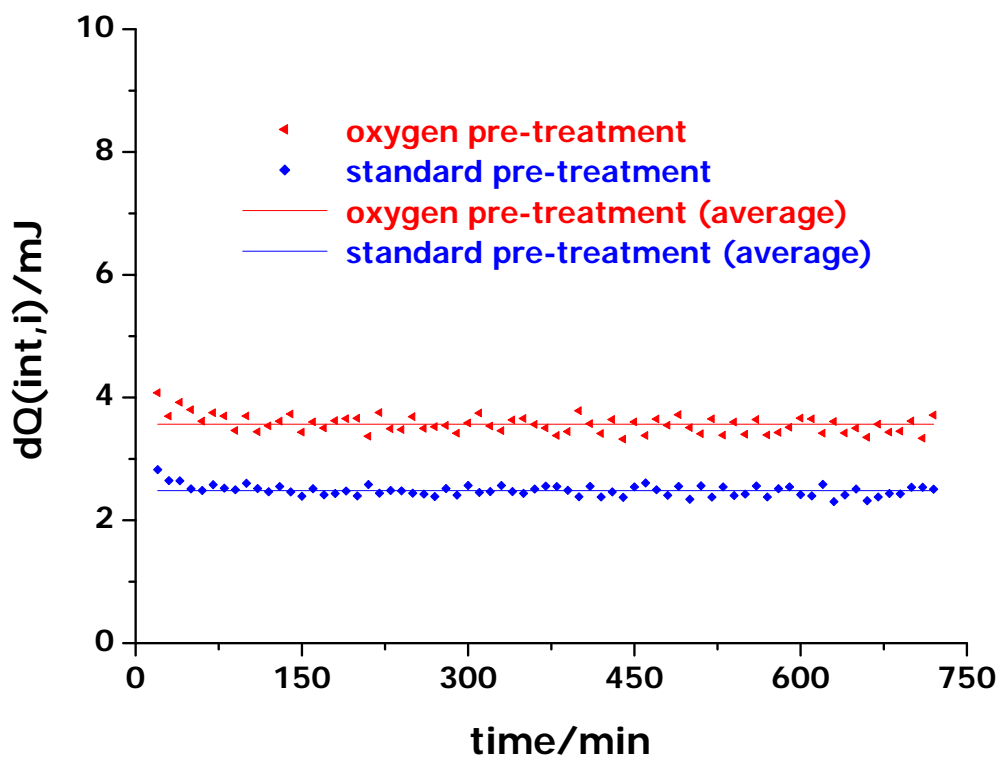


Abb.45 H₂-Pulse an 10Ag/SiO₂-imp nach unterschiedlicher Vorbehandlung

5.2 TAP

5.2.1 Sequentielle Pulsexperimente

Im Folgenden werden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff und Deuterium mit einem trägerfreiem Silberkatalysatoren bzw. einer inerten Referenzsubstanz (Quarz) geschildert. Bei den Messungen wurden zwei Gasmischungen sequentiell bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 200°C bis 400°C gepulst. Mischung A bestand aus H_2/Ne (1:1) und Gasgemisch B enthielt D_2/Xe (1:1). Der Zeitabstand zwischen dem Puls der Mischung A und dem darauf folgenden Puls der Mischung B wurde von 0,0 s bis 4,0 s variiert. Aus den Messungen bei unterschiedlichen Zeitabständen können Informationen über die Lebensdauer aktiver adsorbierter Spezies erhalten werden. Der zeitliche Ablauf der sequentiellen Pulsexperimente ist nachfolgend exemplarisch für einen Zeitabstand von 0,0 s und 1,0 s dargestellt.

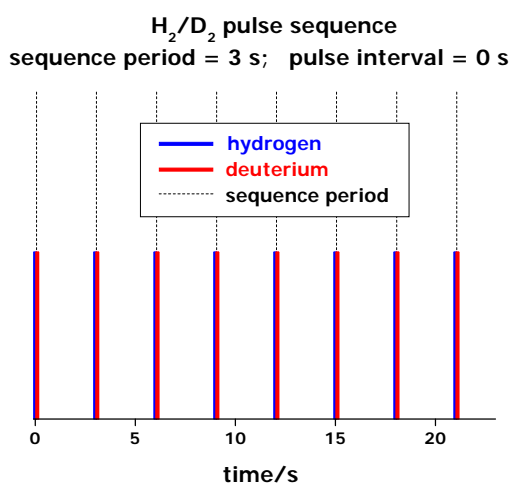


Abb.46 Pulsperiode = 3,0 s; das Pulsintervall zwischen H_2/Ne und D_2/Xe Mischungen beträgt 0,0 s

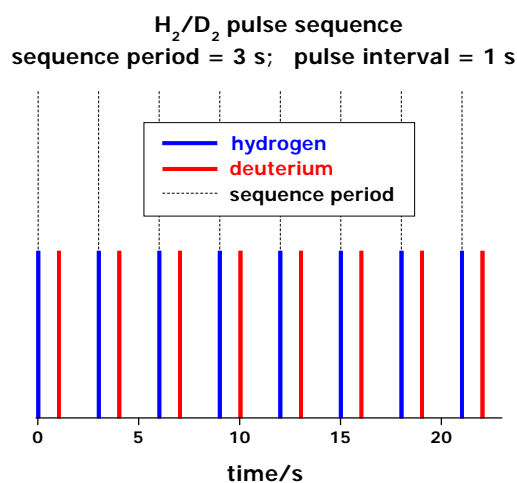


Abb.47 Pulsperiode = 3,0 s; das Pulsintervall zwischen H_2/Ne und D_2/Xe Mischungen beträgt 1,0 s

Um die am QMS erhaltenen Kurvenverläufe für H_2 , HD, D_2 , Ne, Xe hinsichtlich der Peakform vergleichen zu können, musste zunächst eine Normierung durchgeführt werden. Im ersten Schritt wurden die Kurven (am Peakende) offset-korrigiert, bevor die Peaks auf ihr lokales Maximum im interessierenden Bereich normiert wurden (Abb.48 und [Abb.49](#)).

5.2.2 Quarz (Referenzmessung)

Der Reaktor wurde mit Quarz befüllt und anschließend evakuiert. Daran schloss sich die Aktivierung in Wasserstoffstrom an, wobei von Raumtemperatur mit 10 K/min auf 400°C

aufgeheizt wurde. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde diese für weitere 20 min gehalten und anschließend evakuiert, bevor mit der Reihe der sequentiellen Pulsexperimente bei 400°C (Pulsintervall 0 bis 4 s) begonnen wurde. Bei der Referenzmessung an Quarz mit identischer

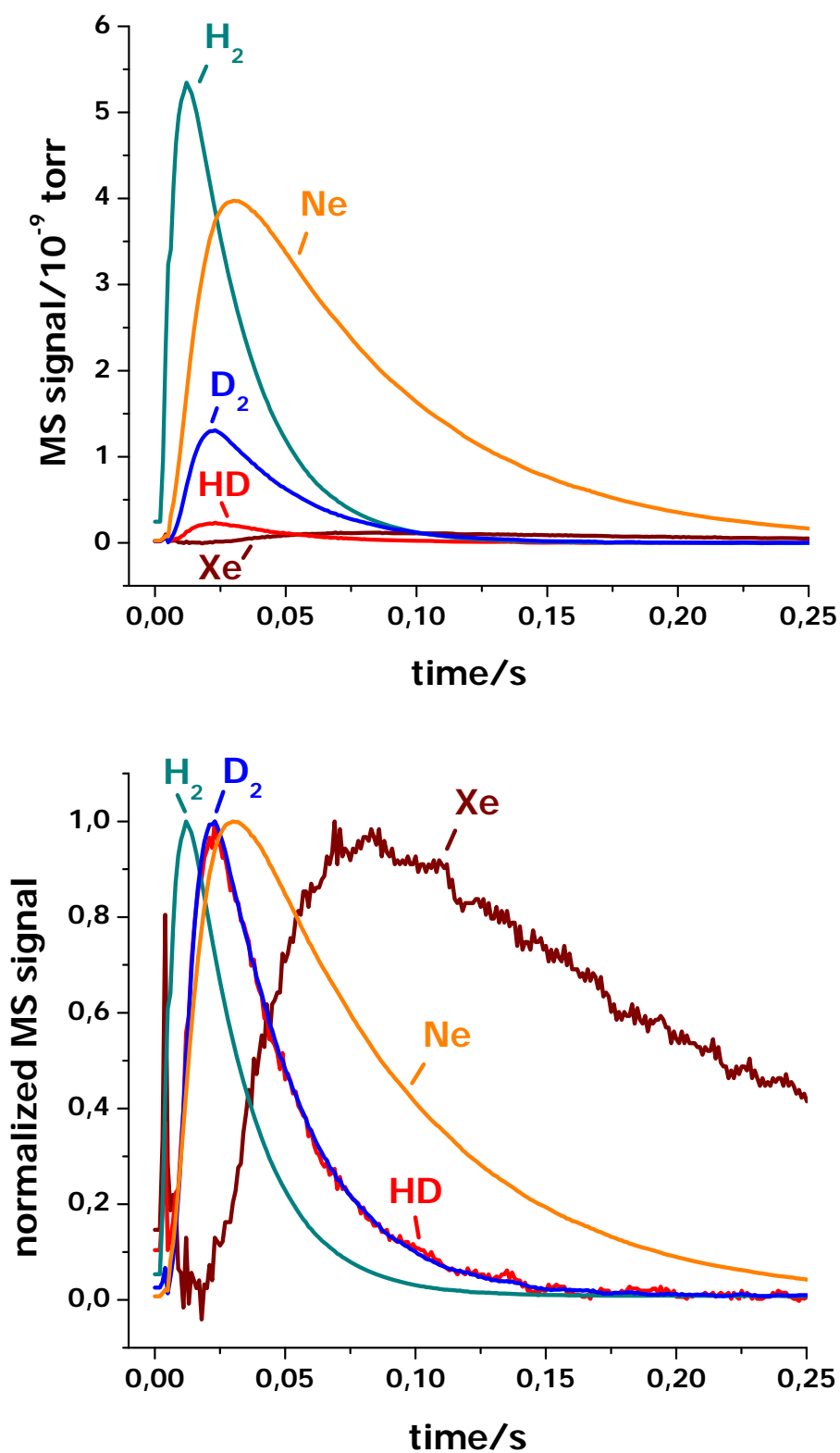


Abb.48 TAP-Antwortsignale nach H_2/D_2 -Pulssequenz (Pulsintervall: 0 s) an Quarz bei 400°C (Referenz-Experiment). Gezeigt sind die nicht-normierten (oben) und auf das jeweilige Maximum normierten (unten) Signale.

Vorbehandlung wie beim folgenden trägerfreien Silber sind die Kurvenverläufe für D₂ und HD für alle Pulsintervalle im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Dies soll anhand von Abb.48 (unterer Teil) verdeutlicht werden; auch der eingesetzte Träger SiO₂ (l.a.) zeigt kein abweichendes Verhalten. Durch die Normierung auf das jeweilige Maximum könnte der Eindruck entstehen, dass bei der Referenzmessung an Quarz große Mengen an HD detektiert wurden (Abb.48, unterer Teil). Dies ist nicht der Fall; verglichen mit trägerfreiem Silber ist die detektierte Menge an HD gering (Abb.48-49; jeweils oberer Teil).

5.2.3 Trägerfreies Silber

68 mg Ag₂O (Alfa Aesar) wurden in den Reaktor eingefüllt und anschließend evakuiert. Darauf folgte die Aktivierung im Wasserstoffstrom, wobei von Raumtemperatur mit 10 K/min auf 400°C aufgeheizt wurde. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde diese für weitere 20 min gehalten und danach evakuiert. Abschließend wurde nach dieser konventionellen Vorbehandlung mit der Reihe der sequentiellen Pulsexperimente bei 400°C (Pulsintervall 0 bis 4 s) begonnen.

Um den Einfluss einer Sauerstoffbehandlung auf die HD-Bildung zu untersuchen, wurde anschließend bei 400°C mit einer O₂/Xe-Mischung gepulst, wobei die zudosierte Stoffmenge sukzessive erhöht wurde. Hierbei wurde CO₂-Bildung festgestellt; es wurde solange mit dem Pulsen fortgefahren, bis kaum noch CO₂ detektiert wurde. Anschließend wurde für 30 min im Wasserstoffstrom bei 400°C reduziert, bevor erneut evakuiert wurde. Nun schloss sich eine weitere Reihe von sequentiellen Pulsexperimenten bei 400°C (Pulsintervall 0,0 bis 4,0 s) an. Im Gegensatz zur Referenzmessung an Quarz (Abb.48, unterer Teil) weicht beim trägerfreien Silber die Peakform des HD- von der des D₂-Verlaufs ab (HD retardiert); dies soll beispielhaft an einem Diagramm verdeutlicht werden (Abb.49, unterer Teil).

Für eine übersichtliche Darstellung der Abweichung der Peakformen von HD und D₂ in Abhängigkeit vom Pulsintervall in einem Diagramm wurde die Differenz (HD-D₂) der - wie zuvor beschrieben - normierten Kurven für HD und Deuterium gebildet. Die Ergebnisse sind in [Abb.50](#) für trägerfreies Silber vor und in [Abb.51](#) für trägerfreies Silber nach der Sauerstoffvorbehandlung zusammengefasst. Die Fläche unter der Kurve ist ein Maß für die Abweichung der Peakform des HD-Verlaufs vom D₂-Verlauf und darf nicht mit einer quantitativen Auswertung ([Abb.52](#)) verwechselt werden. Man erkennt einerseits, dass die Fläche unter der Differenzkurve mit zunehmendem Pulsintervall kleiner wird. Weiterhin

weicht der Verlauf von HD nach der O₂-PV stärker vom D₂-Verlauf ab, wie dem Vergleich der beiden identisch skalierten Abbildungen (Abb.50 und Abb.51) entnommen werden kann.

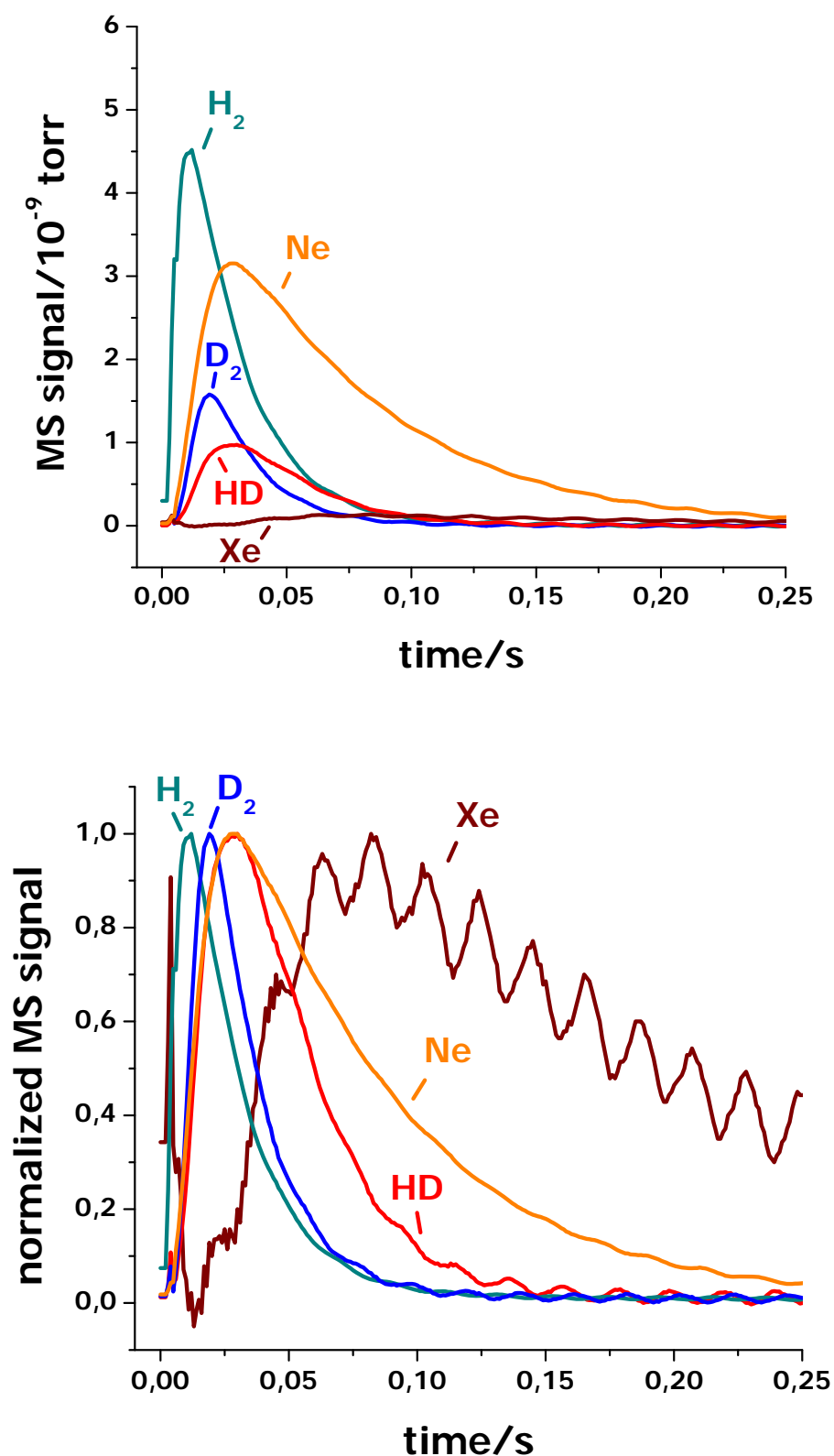


Abb.49 TAP-Antwortsignale nach Pulssequenz (Pulsintervall: 0 s) an trägerfreiem Silber bei 400°C nach Sauerstoffbehandlung. Gezeigt sind die nicht-normierten (oben) und auf das jeweilige Maximum normierten (unten) Signale.

unsupported silver before oxygen PT at 400°C

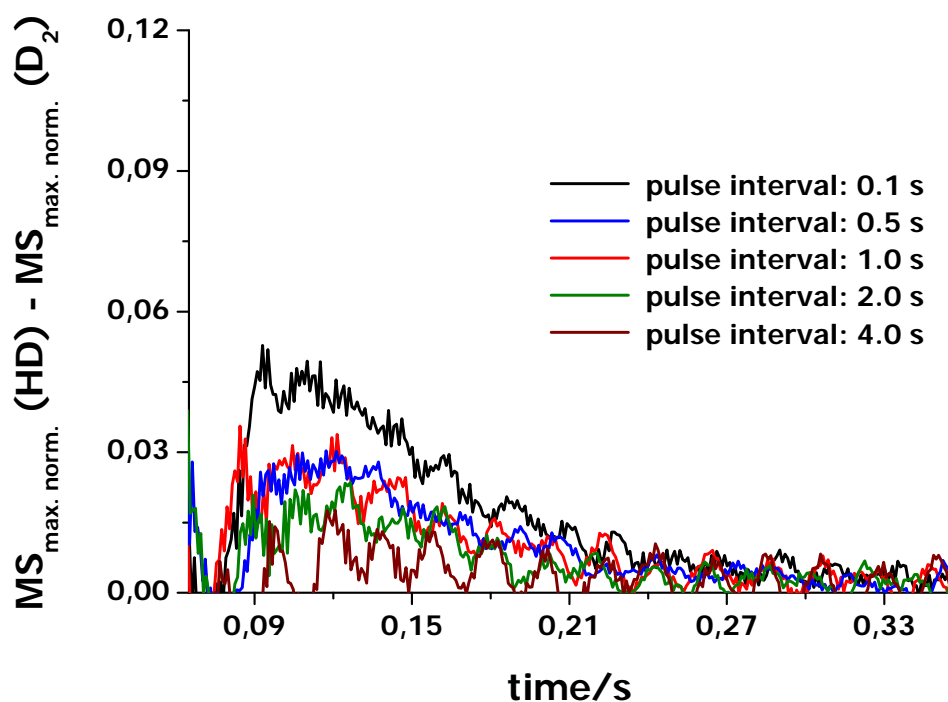


Abb.50 Ag vor O₂-Vorbehandlung: Einfluss des Pulsintervalls auf die Peakform-Differenzen (HD-D₂) der auf das jeweilige Maximum normierten Kurven von HD und D₂

unsupported silver after oxygen PT at 400°C

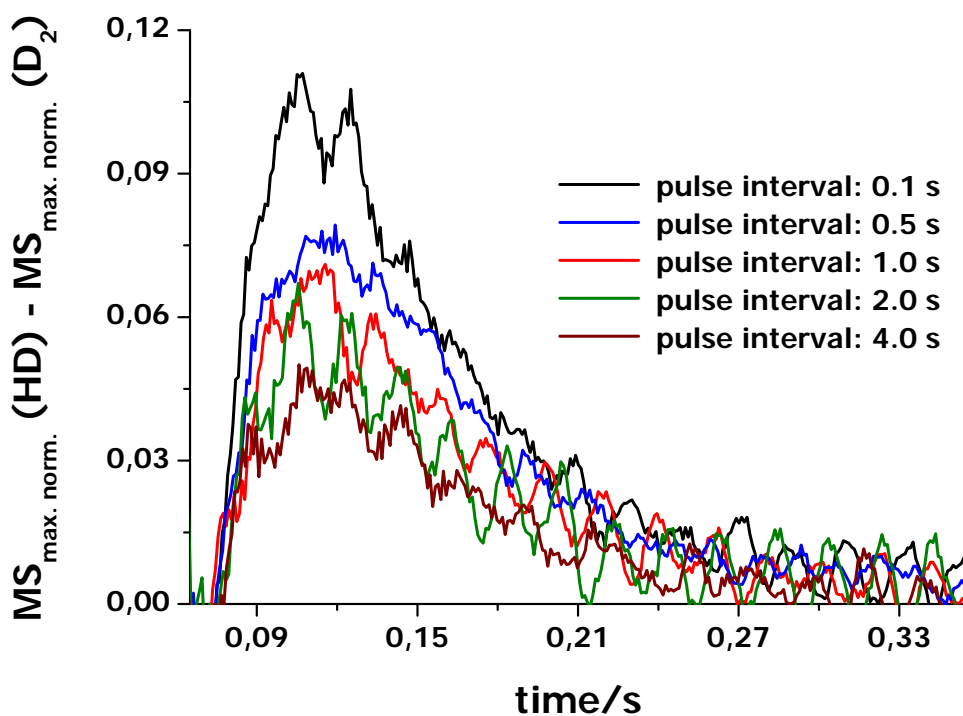


Abb.51 Ag nach O₂-Vorbehandlung: Einfluss des Pulsintervalls auf die Peakform-Differenzen (HD-D₂) der auf das jeweilige Maximum normierten Kurven von HD und D₂

Neben der Analyse der Peakform-Unterschiede der D₂- bzw. HD-Kurve ist auch eine quantitative Auswertung durchgeführt worden. Aus der Integration der (nicht normierten) Kurven für HD und D₂ kann unter Berücksichtigung von Kalibrierungsdaten das Verhältnis der Konzentrationen von HD und D₂ für die verschiedenen Pulsintervalle bestimmt werden. Die Ergebnisse sind für trägerfreies Silber nach konventioneller sowie nach Sauerstoffvorbehandlung für die Pulsintervalle von 0,0 s bis 4,0 s in Abb.52 zusammengefasst. Man erkennt auch hier wie bei der Peakformanalyse eine ausgeprägte Abhängigkeit von Pulsintervall und Vorbehandlung. Im Gegensatz zu Quarz (Referenzmessung) werden während der sequentiellen Pulse von H₂ und D₂ deutliche Mengen an HD verzeichnet. Mit zunehmendem Abstand der H₂ und D₂-Pulse sinkt die HD-Menge. Nach der Sauerstoffbehandlung (und anschließender Reduktion) werden größere Mengen an HD während der Pulssequenz verzeichnet als nach konventioneller Vorbehandlung des Katalysators; dies wird für kleine Pulsabstände von H₂ und D₂ besonders deutlich. Der gleiche Trend war bereits in der Peakformanalyse festzustellen.

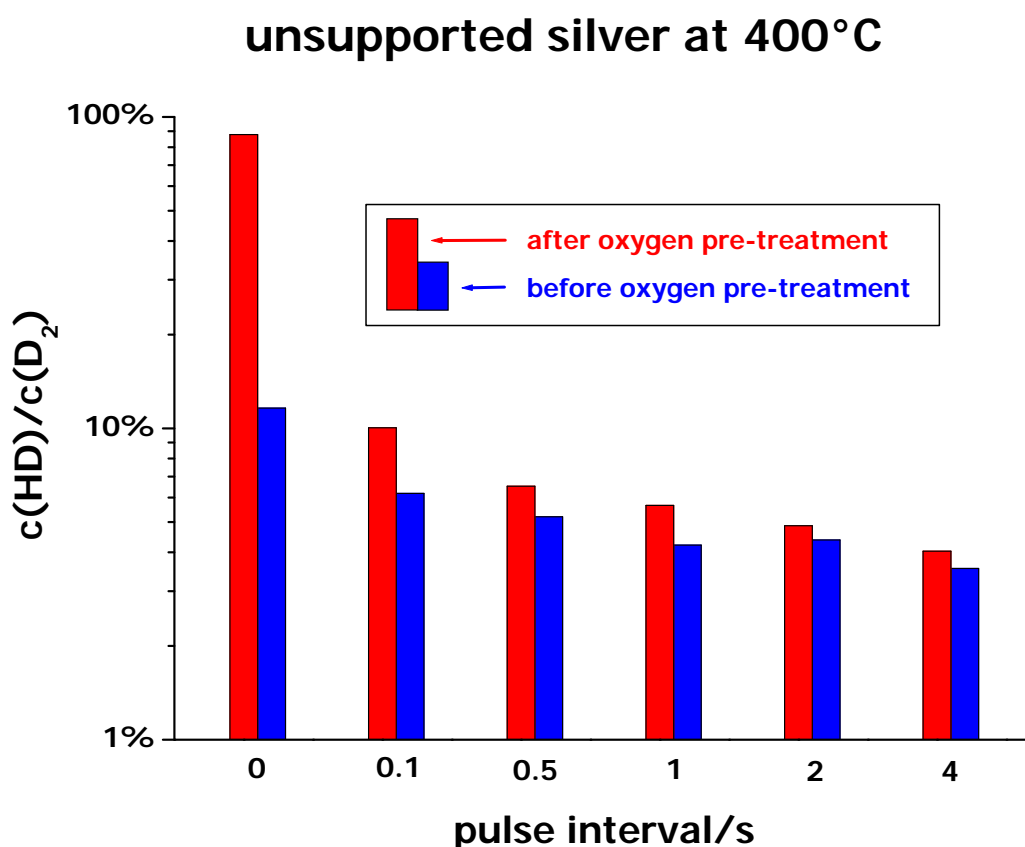


Abb.52 Verhältnis der Konzentration von HD und D₂ am Reaktorausgang nach einer sequentiellen Pulssequenz von H₂/Ne=1:1 und D₂/Xe=1:1 mit verschiedenen Zeitabständen an unterschiedlich vorbehandeltem trägerfreiem Silber bei 400°C.

5.3 Infrarotspektroskopie

5.3.1 Vorbehandlung der Katalysatoren und Offsetkorrektur

Im Folgenden werden IR-spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Deuterium ($H \rightarrow D$ -Austausch von Träger-OH-Gruppen) und Acrolein bzw. verwandter Substanzen mit Silberkatalysatoren geschildert. Zunächst soll auf die Vorbehandlung der Katalysatoren eingegangen werden. Sofern nicht explizit anders angegeben, erfolgte diese nach der IR-Standardvorbehandlungs-Prozedur; hierbei wird der Katalysator in Wasserstoff von Raumtemperatur auf 305°C aufgeheizt und für 120 min bei dieser Temperatur in Wasserstoff reduziert. Anschließend wird unter Wasserstoff auf die betreffende Messtemperatur abgekühlt und für 30 min auf Stickstoff gewechselt. Die Adsorption der betreffenden Substanz erfolgt über einen Zeitraum von 20 min; flüssige Adsorptive werden dabei über das Sättigersystem im Stickstoffstrom zudosiert. Das Sättigersystem wurde bereits zu Beginn der Vorbehandlung befüllt und bis zum Beginn der 20-minütigen Adsorption in Bypass-Stellung betrieben. Erfolgte die Messung während der Adsorption (Propen, Aceton), so wurde die Adsorptivkonzentration durch Stickstoffverdünnung verringert (vgl. 4.1.3.2, [Gasphasenartefakte Typ I](#)). Alle anderen Messungen erfolgten in der Desorptionsphase. Geschah die Desorption isotherm bei erhöhter Temperatur (Acrolein bzw. substituiertes Acrolein), so wurde unmittelbar nach der 20-minütigen Adsorption auf Stickstoff gewechselt und die zeitaufgelöste Messung gestartet. Unsubstituiertes Acrolein wurde zusätzlich im Wasserstoffstrom desorbiert. Im Falle der aliphatischen Aldehyde erfolgte die 20-minütige Adsorption bei Raumtemperatur; danach wurde die Reaktionszelle für 30 min mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde von Raumtemperatur auf 305°C mit 3,3 K/min im Stickstoffstrom aufgeheizt und dies durch zeitaufgelöste Messungen dokumentiert. Einen Sonderfall stellen die Messungen zur Adsorption von Allylkohol dar, da diese in Transmission durchgeführt wurden. Herstellung, Einbau und Aktivierung der freitragenden Presslinge erfolgte analog zu den $H \rightarrow D$ -Austausch-Experimenten (vgl. Abschnitt [5.3.2.1](#)). Bei der jeweiligen Temperatur (50°C bis 200°C, 25°C-Schritte) wurden dann 31,5 mbar Allylkohol zudosiert.

Mit Ausnahme der bei den $H \rightarrow D$ -Austauschexperimenten erhaltenen Spektren (sofern nicht explizit angegeben) musste bei der Mehrzahl der übrigen Spektren eine Offsetkorrektur durchgeführt werden. Dies war einerseits bedingt durch Schwankungen der Grundlinie beim kontinuierlichen Wechsel zwischen Probe und Referenz, anderseits durch einen Grundlinienoffset bei den temperaturabhängig aufgenommenen Spektren. Die Notwendigkeit

der Offsetkorrektur wird besonders deutlich bei der Desorption der aliphatischen Aldehyde von 9Ag/SiO₂-iw. Hierbei kam es neben dem Rückgang einiger Banden auch zur Entstehung neuer Banden (z.B. Abb.72). Um die Vorgänge übersichtlich darstellen zu können, war eine Verschiebung der gemessenen Spektren entlang der Ordinate unerlässlich.

5.3.2 Wechselwirkung mit Edukten

5.3.2.1 Wasserstoff - Transmissions-IR-Experimente

Im Rahmen der Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung an Ag/SiO₂-Katalysatoren sollte die Kinetik des Austauschs von Träger-OH- zu OD-Gruppen durch D₂ untersucht werden.

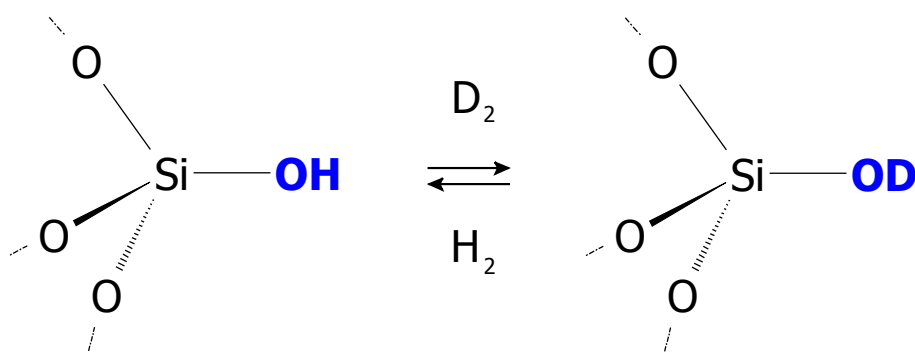


Abb.53 Austausch von Träger-OH-Gruppen durch Deuterium und Rücktausch

Ablauf der Austausch-Experimente

Zunächst musste vom jeweils verwendeten Katalysator, 9Ag/SiO₂-iw, 6Pt/SiO₂-iw oder SiO₂ (l.a.), ein Pressling mit einer ungefähren Fläche von (10,5 x 20) mm² und einer Masse von ca. 10-12 mg hergestellt werden. Dieser wurde im Probenhalter platziert und letzterer in die Führung zur Reaktionszelle eingebracht. Die Zelle wurde evakuiert und bei Raumtemperatur mit Wasserstoff befüllt, bevor mit 10 K/min auf 325°C aufgeheizt wurde. Während der gesamten Probenvorbereitung befand sich die Probe im Aktivierungsbereich und wurde erst danach wieder nach unten in den Strahlengang des Spektrometers eingebracht. Nach 2 h unter H₂ bei 325°C wurde die Zelle evakuiert und die Temperatur für weitere 2 h gehalten. Abschließend wurde mit 10 K/min auf die jeweilige Messtemperatur (40°C-120°C) abgekühlt. Der Vorraum wurde zur Zelle hin verschlossen und mit etwa 130 mbar D₂ befüllt, ferner wurde bei freiem Strahlengang ein Hintergrundspektrum aufgezeichnet, auf das alle

Spektren in der darauf folgenden zeitaufgelösten Messung bezogen wurden (10 Scans/Messung, 1 Messung/min). Die Verbindung zum Vorraum wurde wieder geöffnet und gleichzeitig die Messung (900 min bis 2880 min) gestartet.

Auswertung der Austausch-Experimente

Während des Austauschprozesses vermindert sich die Intensität der $\nu(\text{OH})$ -Bande im Bereich um 3740 cm^{-1} , während die Intensität der $\nu(\text{OD})$ -Bande bei ca. 2760 cm^{-1} zunimmt. Der zeitliche Verlauf eines typischen Austauschexperiments ist in Abb.54 dargestellt. Nicht alle OH-Gruppen sind dem Austausch zugänglich und verbleiben daher auch nach längerer Zeit. Neben den temperaturabhängig durchgeführten Messungen zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie des $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austausches wurde deshalb auch der Anteil der austauschbaren OH-Gruppen bestimmt.

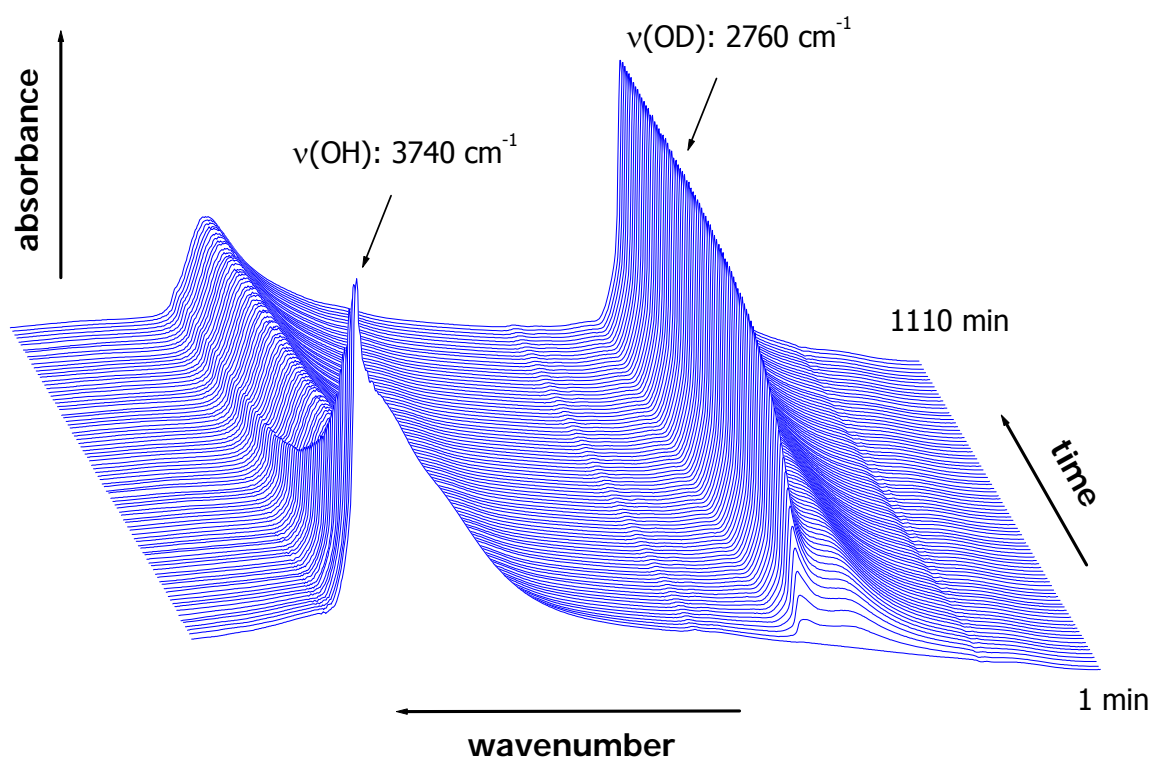


Abb.54 Entwicklung der $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{OD})$ -Bande an SiO_2 (l.a.) über einen Zeitraum von 1110 min nach Dosieren von 106 mbar D_2 bei 120°C . Die Grundlinie wurde korrigiert und die Kurven geglättet (Perkin Elmer timebase™).

Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie E_a

Um kinetische Daten zum untersuchten Austauschprozess zu erhalten, waren mehrere Schritte nötig. Zunächst wurden die zeitaufgelöst aufgenommenen Spektren im Hinblick auf die sich entwickelnde OD-Bande (bei ca. 2760 cm^{-1}) ausgewertet. Die Integration geschah automatisiert mit Hilfe der Perkin Elmer timebase™-Software, die Integrationsgrenzen und Basispunkte wurden bei 2800 cm^{-1} und 2450 cm^{-1} festgesetzt (Abb.55).

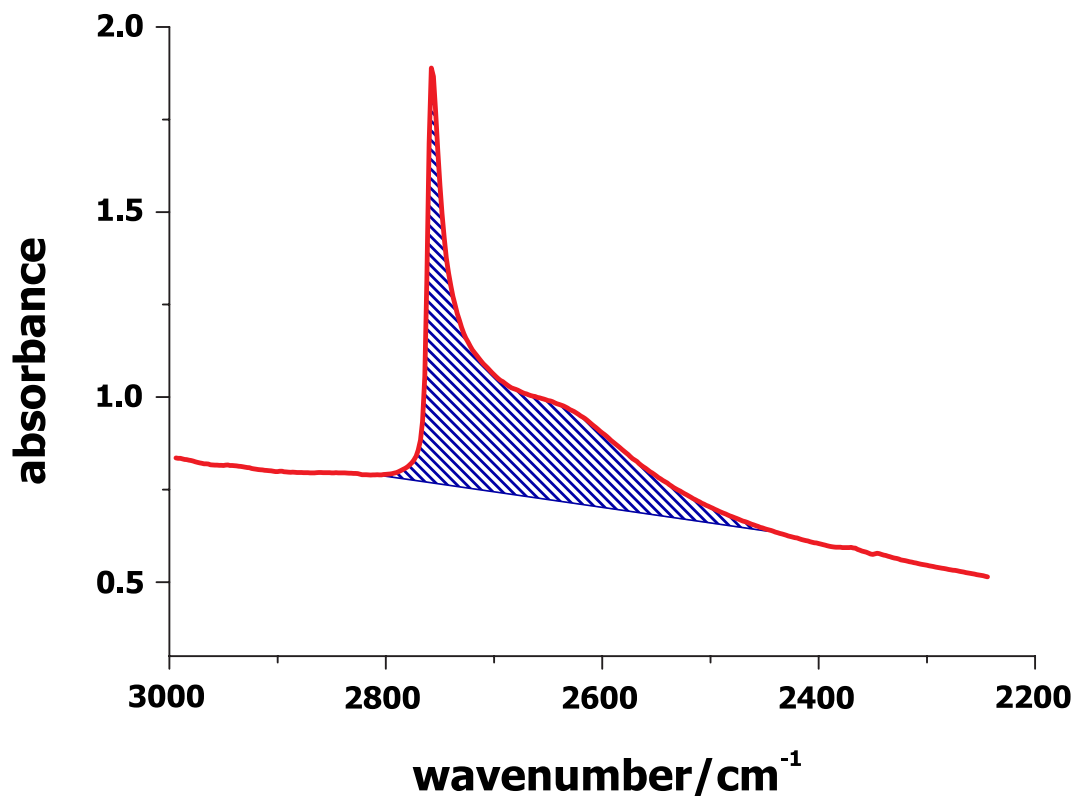


Abb.55 Exemplarische Integration der $\nu(\text{OD})$ -Bande an SiO_2 (l.a.). Das dargestellte Spektrum wurde bei 120°C und 106 mbar D_2 bei einer Laufzeit von 2871 min aufgenommen.

Im linearen Anfangsbereich der Auftragung Fläche A_{OD} vs. Reaktionszeit t wurde die Steigung k' bestimmt.

Bei der Auswertung wurde angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit r proportional zur Zunahme der Fläche der OD-Bande ist.

$$r = k_A \cdot \frac{dA_{\text{OD}}}{dt}$$

Ferner sollte r eine Funktion des D_2 -Partialdruckes und der OH-Gruppendichte sein:

$$r = k \cdot [\text{OH}]^n \cdot [D_2]^m$$

Es gilt somit bei jeweils gleichem D_2 -Anfangsdruck $[D_2]_{\text{const}}^m$ und bei stets gleicher Ausgangs-OH-Gruppendichte $[\text{OH}]_{\text{const}}^n$ bei verschiedenen Temperaturen:

$$\frac{dA_{\text{OD}}}{dt} = \frac{k}{k_A} \cdot [\text{OH}]_{\text{const}}^n \cdot [D_2]_{\text{const}}^m$$

Zu Beginn der Reaktion sind (k / k_A) , $[\text{OH}]_{\text{const}}^n$ und $[D_2]_{\text{const}}^m$ als konstant anzusehen, ihr Produkt ist gleich der Steigung k' im linearen Anfangsbereich der Auftragung A_{OD} vs. t .

$$k' = \frac{k}{k_A} \cdot [\text{OH}]_{\text{const}}^n \cdot [D_2]_{\text{const}}^m$$

k' ist somit durch die Temperaturabhängigkeit von k lediglich eine Funktion der Temperatur (Tabelle 5); hieraus konnte die scheinbare Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion bestimmt werden.

Tabelle 5 Vergleich von $\ln(k')$ für verschiedene Katalysatoren und Temperaturen

ExpID	Katalysator	Masse/mg	FG/(g/cm ²)	p(D ₂)/mbar	T/°C	ln(k')
QCIR22	9Ag/SiO ₂ -iw	14,4	7,2	105,2	120	-3,663
QCIR23	9Ag/SiO ₂ -iw	19,2	9,1	105,2	120	-3,664
QCIR26	9Ag/SiO ₂ -iw	14,8	7,0	106,0	100	-3,856
QCIR27	9Ag/SiO ₂ -iw	14,2	7,1	105,2	100	-4,024
QCIR32	9Ag/SiO ₂ -iw	22,9	10,9	105,2	80	-4,009
QCIR38	9Ag/SiO ₂ -iw	16,8	8,0	105,3	80	-3,897
QCIR40	9Ag/SiO ₂ -iw	17	8,1	105,4	60	-4,340
QCIR41	9Ag/SiO ₂ -iw	13,7	7,2	105,3	60	-4,493
QCIR24	9Ag/SiO ₂ -iw	16	8,0	105,3	40	-5,034
QCIR25	9Ag/SiO ₂ -iw	18	8,6	105,1	40	-5,267
QCIR31	6Pt/SiO ₂ -iw	13,1	6,2	105,2	40	-3,858
QCIR30	SiO ₂ (l.a.)	19,3	9,2	105,6	120	-4,074

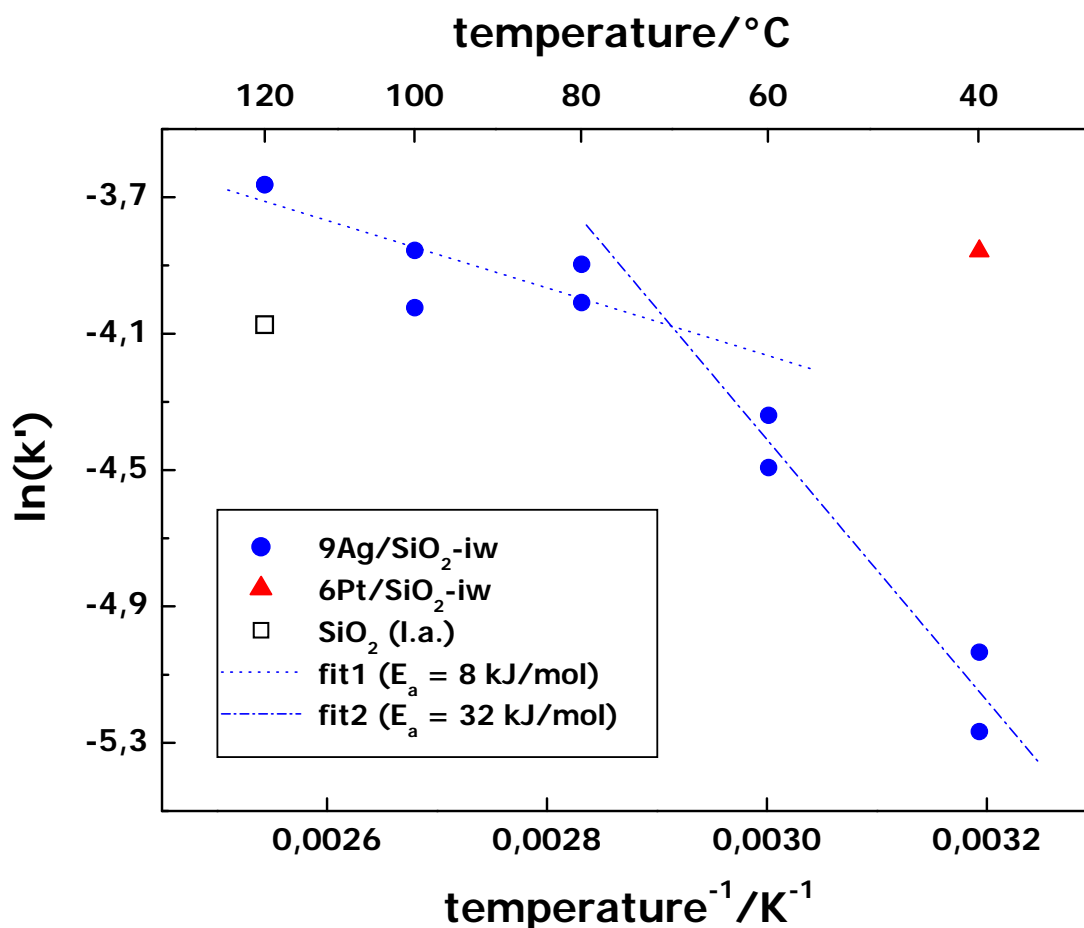


Abb.56 Arrhenius-Plot für verschiedene Katalysatoren im Bereich von 40°C bis 120°C

Beim Vergleich der Anfangssteigungen ist zu beobachten, dass für 9Ag/SiO₂ die Austauschgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Daneben erhöht die Gegenwart von Metallpartikeln auf dem Trägermaterial ebenfalls die H→D-Austauschrate der Silanolgruppen (SiO₂ < Ag/SiO₂ << Pt/SiO₂). Abb.56 fasst die Ergebnisse für die drei Katalysatoren im untersuchten Temperaturbereich zusammen.

Neben der Auswertung des Anfangsbereichs der Kurven sind für eine Analyse der Gesamtkurven mit Hilfe von Origin™ auch Graphen geeigneter Funktionen an die experimentellen Daten angepasst worden.

$$A_{\text{OD}} = b \cdot \frac{(d \cdot t)^c}{1 + (d \cdot t)^c}$$

Für 9Ag/SiO₂-iw und Temperaturen oberhalb von 80°C nähert sich Parameter c dem Wert $c = 0,5$ an. Für Pt/SiO₂ ist dies bereits bei 40°C der Fall, für SiO₂ gilt $c \approx 1$, selbst bei Temperaturen von 120°C (Tabelle 6).

Tabelle 6 Ermittelte Parameter der Kurvenanpassung an die experimentellen Daten

ExpID	Katalysator	T/°C	b	c	d	R^2
QCIR31	6Pt/SiO ₂ -iw	40	47,14355	0,50	0,03893	0,99894
QCIR22	9Ag/SiO ₂ -iw	120	48,70506	0,50	0,01032	0,99932
QCIR23	9Ag/SiO ₂ -iw	120	57,96982	0,53	0,00863	0,99934
QCIR26	9Ag/SiO ₂ -iw	100	47,91507	0,50	0,0074	0,99861
QCIR27	9Ag/SiO ₂ -iw	100	43,75275	0,53	0,00893	0,99867
QCIR32	9Ag/SiO ₂ -iw	80	61,28532	0,57	0,00558	0,99886
QCIR38	9Ag/SiO ₂ -iw	80	51,16142	0,51	0,00792	0,99827
QCIR40	9Ag/SiO ₂ -iw	60	45,42494	0,57	0,00629	0,99759
QCIR41	9Ag/SiO ₂ -iw	60	39,48014	0,55	0,00536	0,99843
QCIR24	9Ag/SiO ₂ -iw	40	39,09838	0,73	0,00492	0,99892
QCIR25	9Ag/SiO ₂ -iw	40	42,61386	0,75	0,00474	0,99907
QCIR30	SiO ₂ (l.a.)	120	72,91371	1,00	0,01163	0,99992

Bestimmung des Anteils an austauschbaren OH-Gruppen

Während des H→D-Austausches vergrößert sich nicht nur die OD-Bande (ca. 2760 cm⁻¹), sondern die OH-Bande (Integrationsgrenzen/Basispunkte bei 3200 cm⁻¹ und 3800 cm⁻¹) verringert sich analog. Diese Abnahme der Peakfläche A_{OH} der OH-Bande kann zur Bestimmung des Anteils exch% der austauschbaren OH-Gruppen (Tabelle 7) herangezogen werden:

$$\text{exch\%} = \left(\frac{A_{\text{OH,Anf}} - A_{\text{OH,End}}}{A_{\text{OH,Anf}}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{-\Delta A_{\text{OH}}}{A_{\text{OH,Anf}}} \right) \cdot 100\%$$

Tabelle 7 H→D-Austausch bei verschiedenen Katalysatoren und Temperaturen

ExpID	Kat	T/°C	Dauer/min	exch%	A _{OH,Anf}	-ΔA _{OH}	ΔA _{OD}	-ΔA _{OH} /ΔA _{OD}
QCIR22	9Ag/SiO ₂ -iw	120	900	58%	97,98	56,53	35,07	1,61
QCIR23	9Ag/SiO ₂ -iw	120	900	55%	118,83	65,52	41,27	1,59
QCIR26	9Ag/SiO ₂ -iw	100	900	52%	102,49	53,42	33,34	1,60
QCIR27	9Ag/SiO ₂ -iw	100	900	54%	94,49	51,24	31,68	1,62
QCIR32	9Ag/SiO ₂ -iw	80	900	45%	154,49	69,69	42,78	1,63
QCIR38	9Ag/SiO ₂ -iw	80	900	54%	111,13	59,47	36,21	1,64
QCIR40	9Ag/SiO ₂ -iw	60	900	43%	121,72	52,78	32,72	1,61
QCIR41	9Ag/SiO ₂ -iw	60	900	42%	104,01	43,80	27,31	1,60
QCIR24	9Ag/SiO ₂ -iw	40	2880	52%	116,47	60,68	38,63	1,57
QCIR25	9Ag/SiO ₂ -iw	40	2280	52%	121,16	63,15	40,18	1,57
QCIR31	6Pt/SiO ₂ -iw	40	900	55%	101,50	55,56	33,67	1,65
QCIR30	SiO ₂ (l.a.)	120	2880	68%	167,95	114,31	72,55	1,58

5.3.2.2 C=C vs. C=O – DRIFTS-Experimente

Neben den Experimenten zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silberkatalysatoren sind vor den eigentlichen Untersuchungen an α,β -ungesättigten Verbindungen zunächst Experimente an Modellsubstanzen durchgeführt worden, die nur eine der beiden Funktionalitäten enthalten. Die Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung wurde durch Adsorption von Propen untersucht, für die C=O-Doppelbindung wurde Aceton gewählt. Letzterem wurde gegenüber der eigentlichen Referenzsubstanz (Propanal) zunächst der Vorzug gegeben, da lange Zeit kein Abluftsystem mit ausreichender Förderleistung zur Handhabung der stark reizenden Flüssigkeit im Sättigersystem zur Verfügung stand.

Die Messungen in Propen- (Abb.57, Abb.58) bzw. Acetonatmosphäre (Abb.59, Abb.60) weisen deutliche inverse Gasphasenbanden auf, da die mittlere Eindringtiefe des IR-Strahls in SiO₂ geringer als in KBr ist. Durch eine Referenzabschwächung mit Ruß konnte dieser Effekt vermindert werden (vgl. 4.1.3.2), allerdings verblieben auch dann noch systemimmanente Charakterisierungsbarrieren: Durch die starke Wechselwirkung der jeweiligen Substanzen vor allem mit dem Trägermaterial konnten bei keiner Messung der Eduktadsorption Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ festgestellt werden (unter Gasphase). Der Wechsel hin zur IR-Charakterisierung in Transmission bei der Produktdesorption (vgl. Allylalkohol, Abschnitt 5.3.3.1) bestätigte die systembedingten Schwierigkeiten durch starke Adsorption am Trägermaterial. Diese Art der Versuchsführung wurde daher nicht weiter fortgeführt, sondern stattdessen erfolgten Adsorptions-Desorptions-Experimente mit (substituiertem) Acrolein bzw. aliphatischen Aldehyden (vgl. Abschnitt 5.3.3). Es wurde zunächst versucht, den real-katalytischen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, indem Acrolein adsorbiert und in H₂ isotherm bei 100°C desorbiert wurde. Durch diese Art der Versuchsführung war es erstmals möglich, Unterschiede bei den Adsorbatbanden an Ag/SiO₂ und SiO₂ festzustellen. Im Gegensatz zu SiO₂ (l.a.) verbleibt bei Ag/SiO₂-F (NaOH) unter identischen Bedingungen eine Bande um 1670 cm⁻¹ (Abb.61); auffällig ist ebenfalls die Adsorbatbande um 1720 cm⁻¹ bei Ag/SiO₂ (Abb.61, Abb.62).

Durch Variation von Desorptionstemperatur und -zeit war es vielfach möglich, Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ auch bei der Desorption weiterer Substanzen herauszuarbeiten. Im Falle der Crotonaldehyd-Desorption verbleiben auf Ag/SiO₂ (Abb.64) nach der Desorption intensivere Adsorbatbanden (ca. 1675 cm⁻¹, schwächer: 1720 cm⁻¹) als bei SiO₂ (Abb.65). Die Adsorptions-Desorptions-Experimente waren auch beim Einsatz von 2-Methyl-2-pentenal erfolgreich. So verbleiben im Falle von Ag/SiO₂ (Abb.66) Banden um 1680 cm⁻¹ und ca. 1715 cm⁻¹, bei SiO₂ (l.a.) lässt sich hingegen nur eine Bande um 1675 cm⁻¹ erahnen (Abb.67).

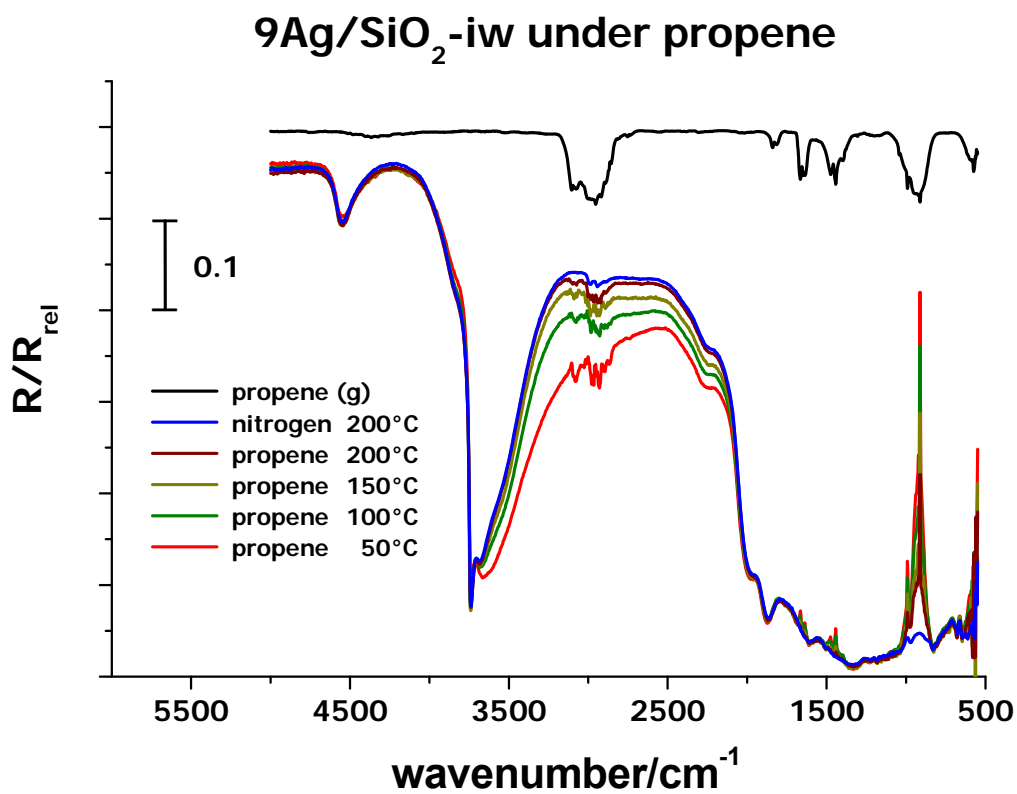


Abb.57 Propen-Adsorption an $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$ im Bereich von 50°C bis 200°C

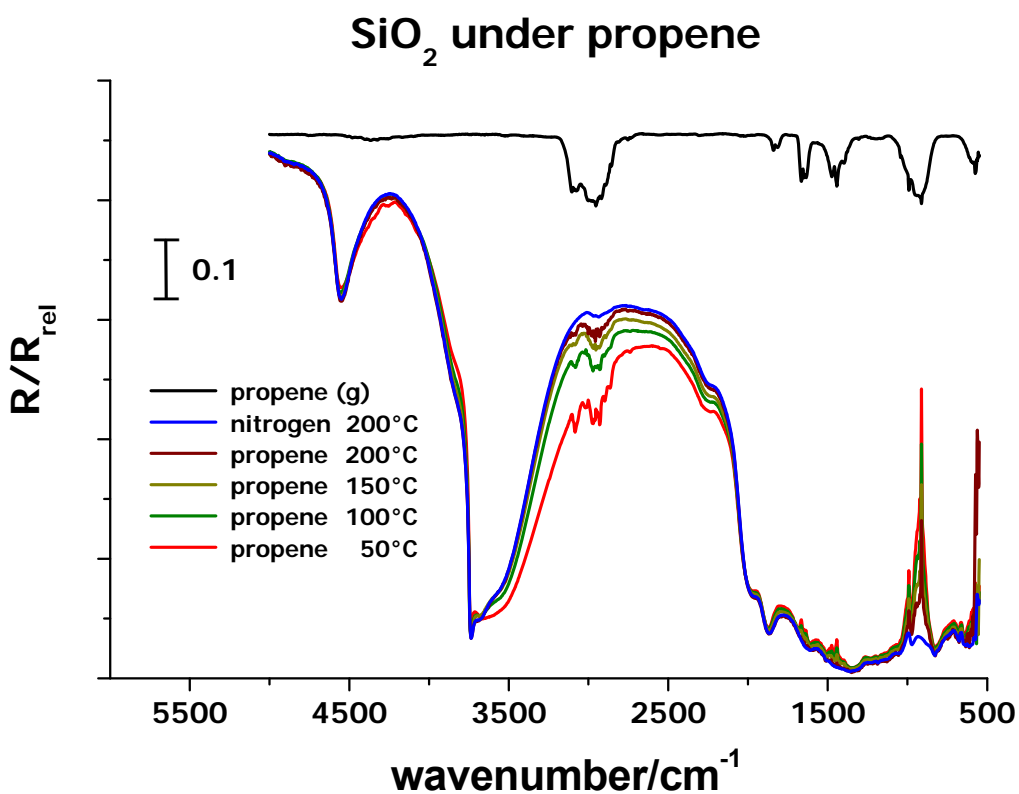


Abb.58 Propen-Adsorption an SiO_2 im Bereich von 50°C bis 200°C

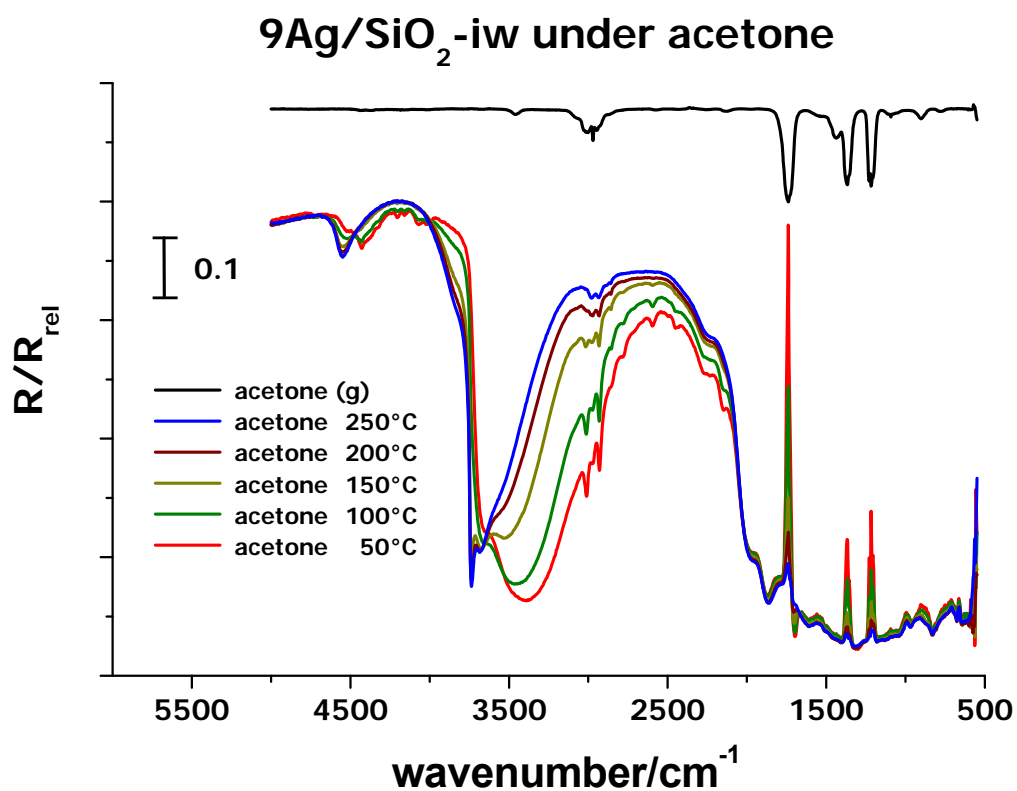


Abb.59 Aceton-Adsorption an $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$ im Bereich von 50°C bis 250°C

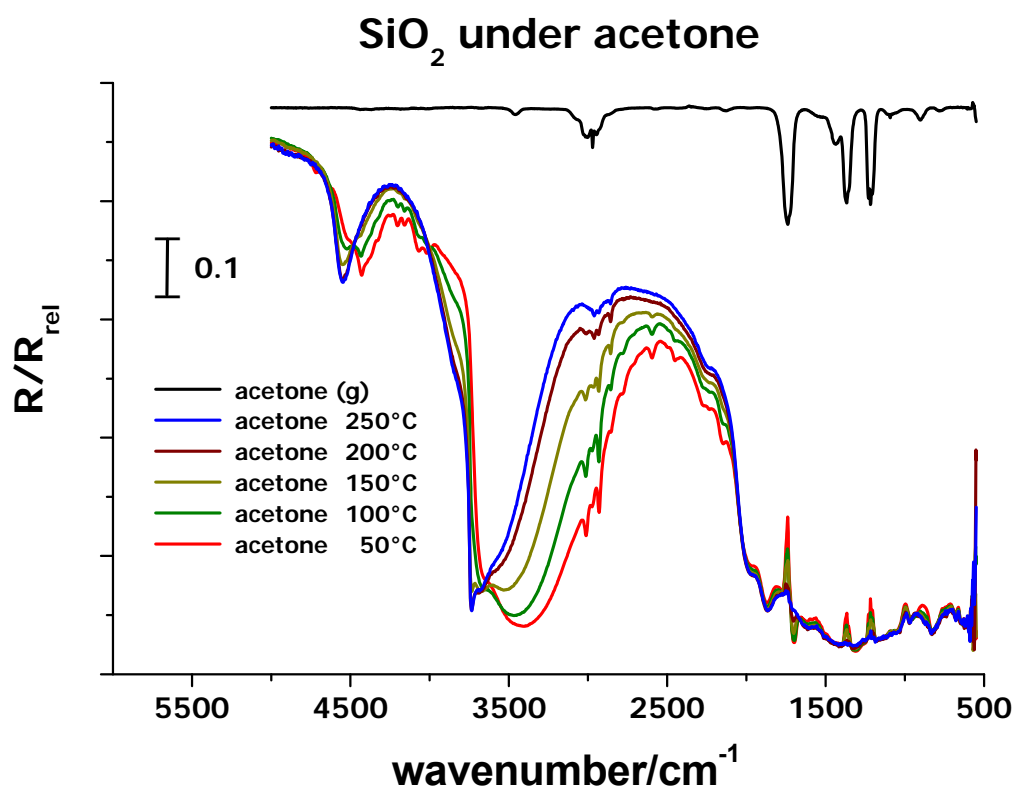


Abb.60 Aceton-Adsorption an SiO_2 im Bereich von 50°C bis 250°C

Durch diese Art der Experimentführung war es ebenfalls möglich, Unterschiede nach der Adsorption von α -Ethylacrolein festzustellen. Hier bleiben auch bei Ag/SiO₂ (Abb.68) nur schwache Adsorbatbanden (ca. 1675 cm⁻¹ bzw. 1715 cm⁻¹) bestehen, im Gegensatz zu SiO₂ (l.a.) sind die Banden jedoch stärker ausgeprägt (Abb.69).

Die Nennung weiterer Banden aus den vorgenannten Adsorptions-Desorptions-Experimenten soll der Übersicht halber tabellarisch und zur Vermeidung von Wiederholungen erst bei der Interpretation der Ergebnisse (Abschnitt 6.3.2) erfolgen. Dort ist auch die Zuordnung der Bandenlagen der Experimente zur Adsorption von Propen (Tabelle 8), Aceton (Tabelle 9), Acrolein (Tabelle 10), Crotonaldehyd (Tabelle 11), 2-Methyl-2-pentenal (Tabelle 12) und α -Ethylacrolein (Tabelle 13) aufgeführt. Im Folgenden werden jedoch zunächst die Abbildungen der einzelnen Experimente zur Eduktadsorption an Ag/SiO₂ denen an SiO₂ gegenübergestellt.

Acrolein-Adsorption an Ag/SiO₂-iw, Ag/SiO₂-F (NaOH) und SiO₂ (l.a.)

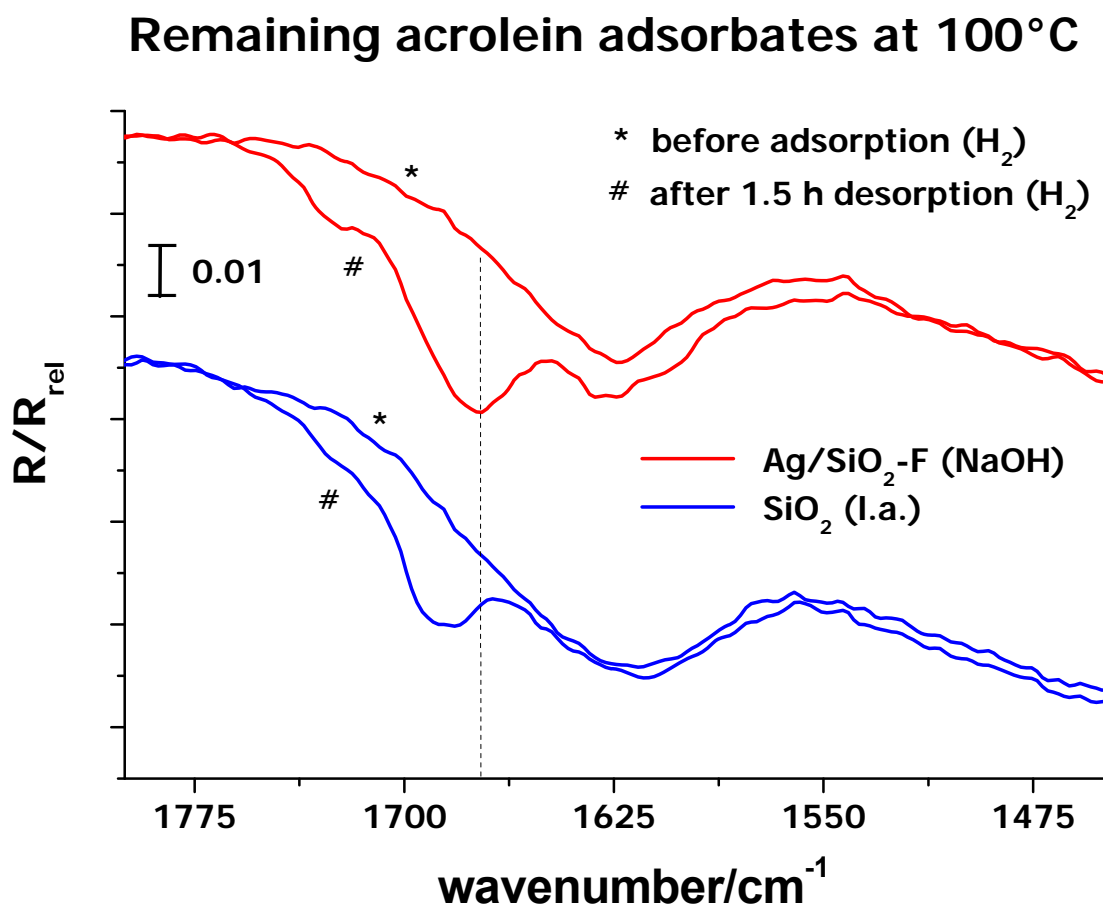


Abb.61 Desorption von Acrolein bei 100°C in H₂ (1,5 h).

9Ag/SiO₂-iw; acrolein desorption at 100°C

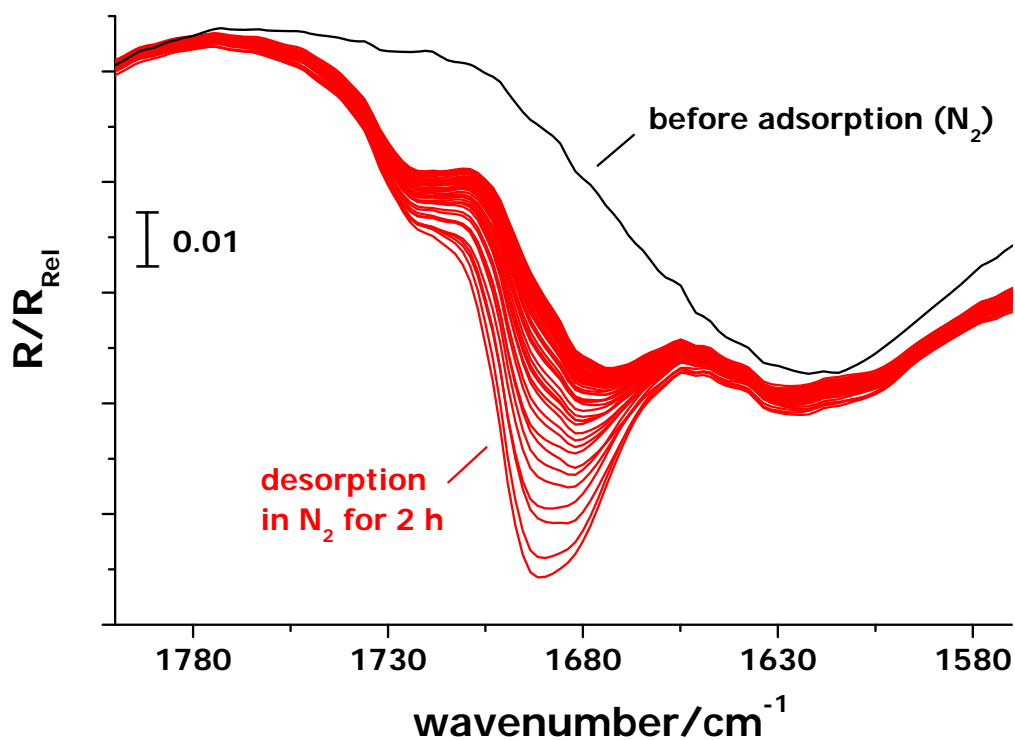


Abb.62 Desorption von Acrolein bei 100°C in N₂ (2 h).

SiO₂ (l.a.); acrolein desorption at 100°C

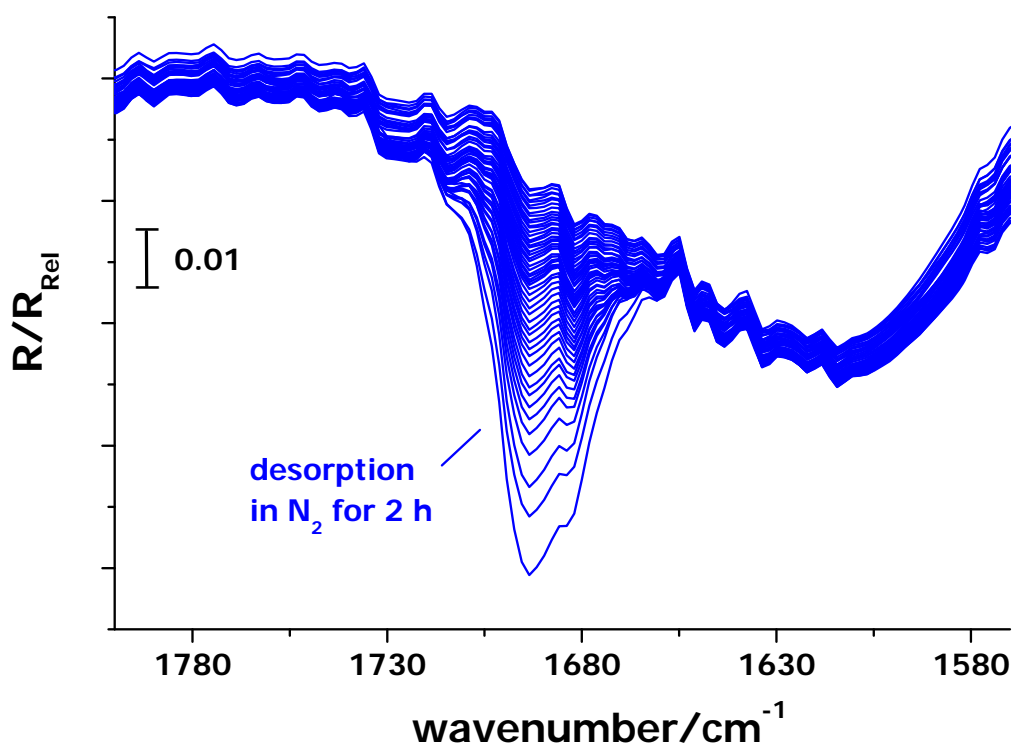


Abb.63 Desorption von Acrolein bei 100°C in N₂ (2 h).

9Ag/SiO₂-iw; crotonaldehyde desorption at 120°C

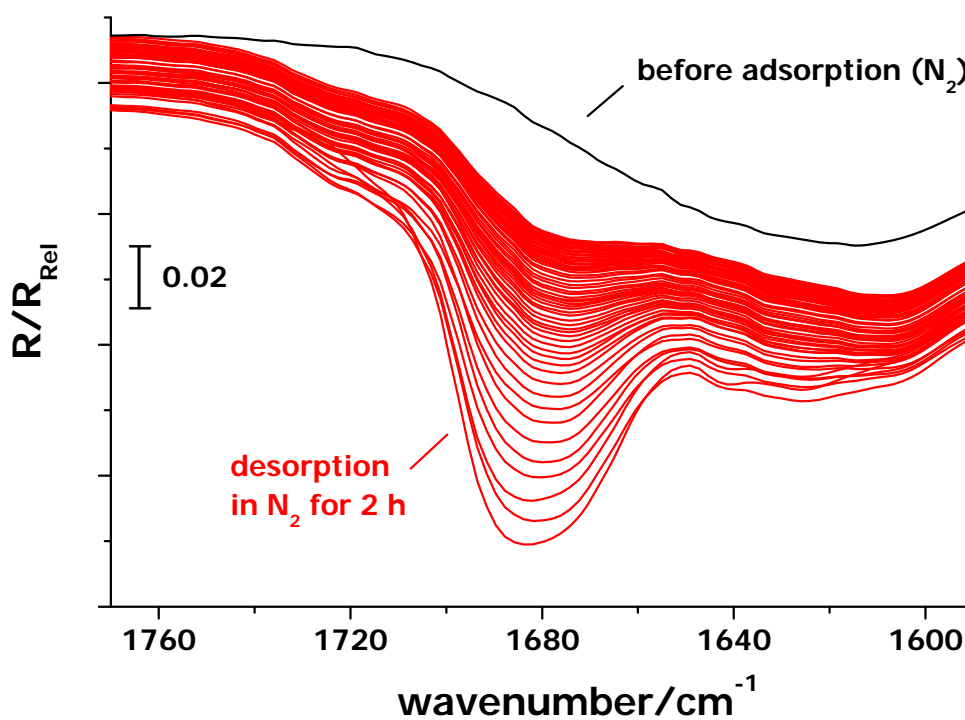


Abb.64 Desorption von Crotonaldehyd bei 120°C in N₂ (2 h).

SiO₂ (l.a.); crotonaldehyde desorption at 120°C

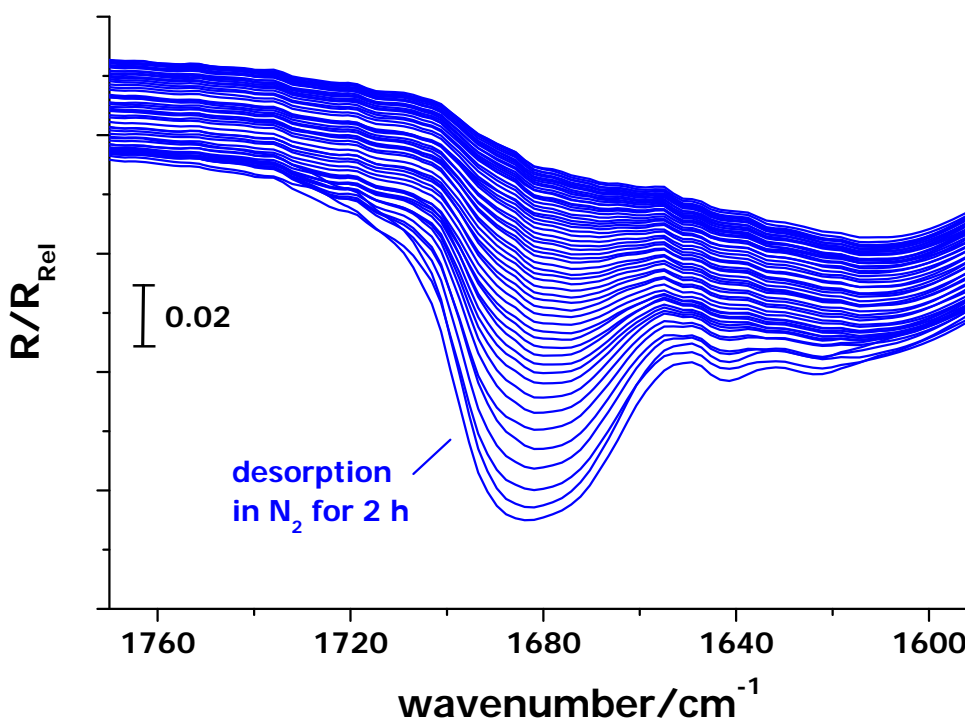


Abb.65 Desorption von Crotonaldehyd bei 120°C in N₂ (2 h).

9Ag/SiO₂-iw; methylpentenal desorption at 120°C

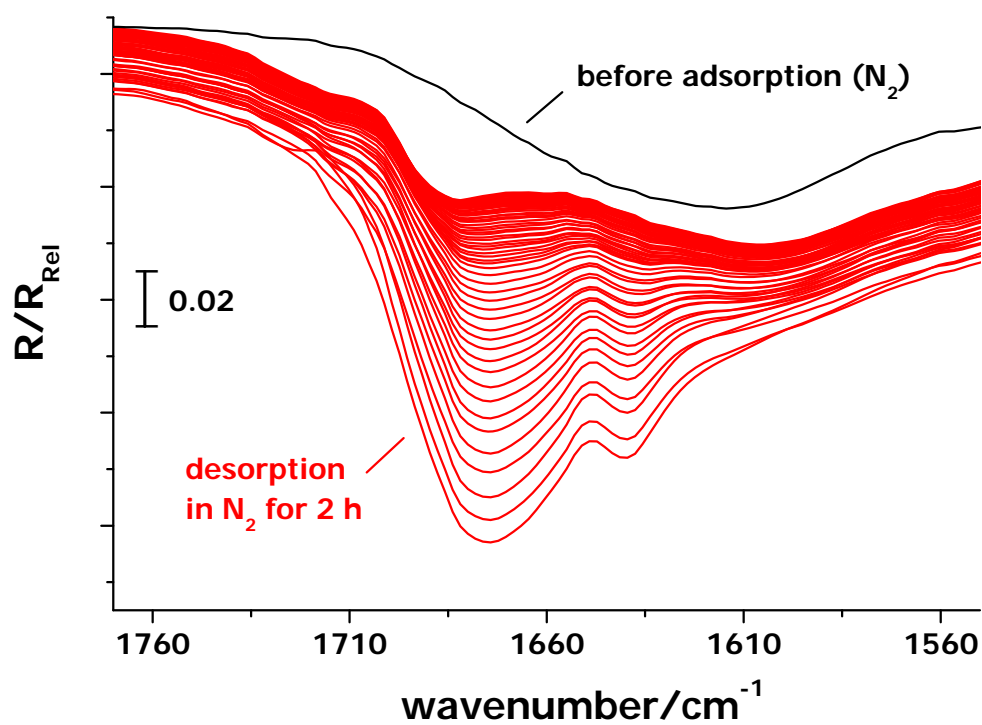


Abb.66 Desorption von 2-Methyl-2-pentenal in N₂ bei 120°C (2 h).

SiO₂ (l.a.); methylpentenal desorption at 120°C

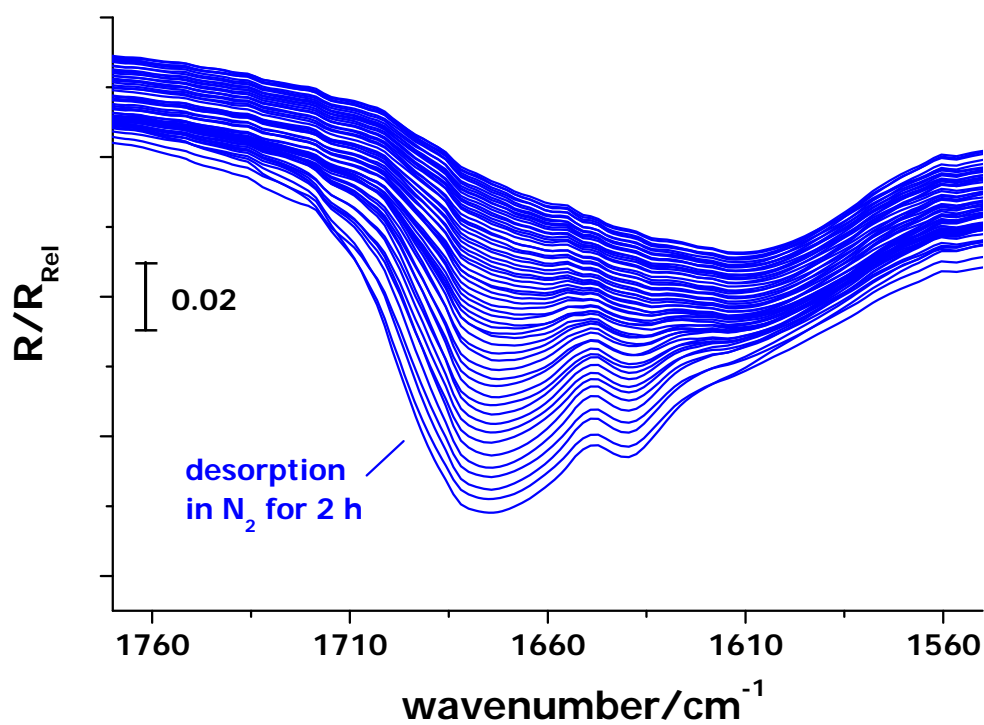


Abb.67 Desorption von 2-Methyl-2-pentenal in N₂ bei 120°C (2 h).

9Ag/SiO₂-iw; α -ethylacrolein desorption at 100°C

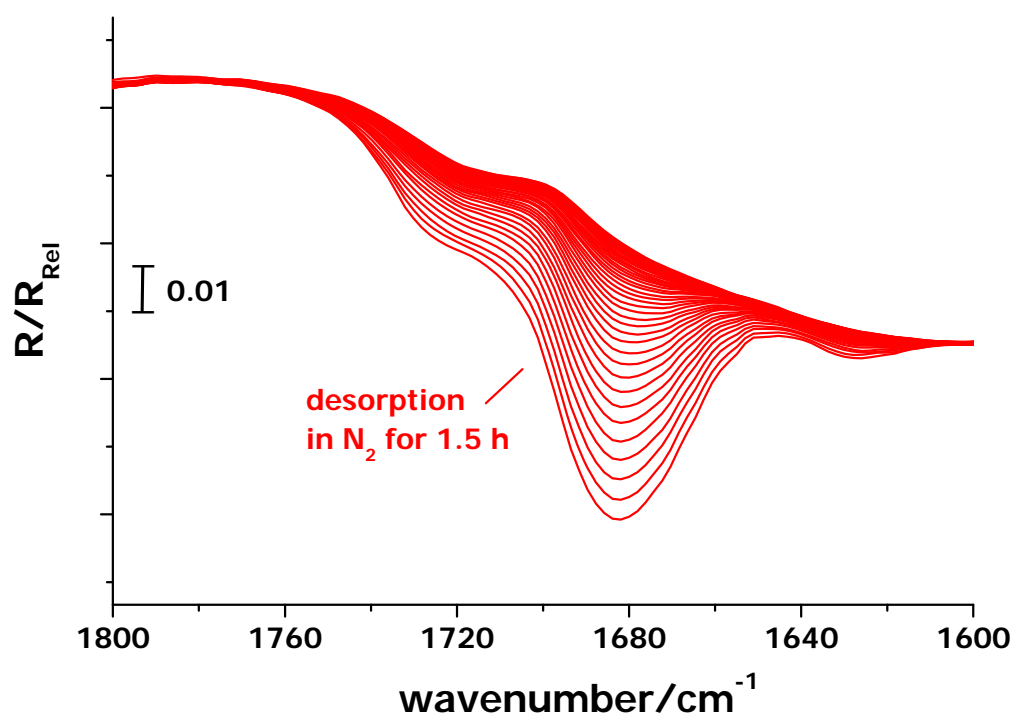


Abb.68 Desorption von α -Ethylacrolein in N₂ bei 100°C (1,5 h).

SiO₂ (l.a.); α -ethylacrolein desorption at 100°C

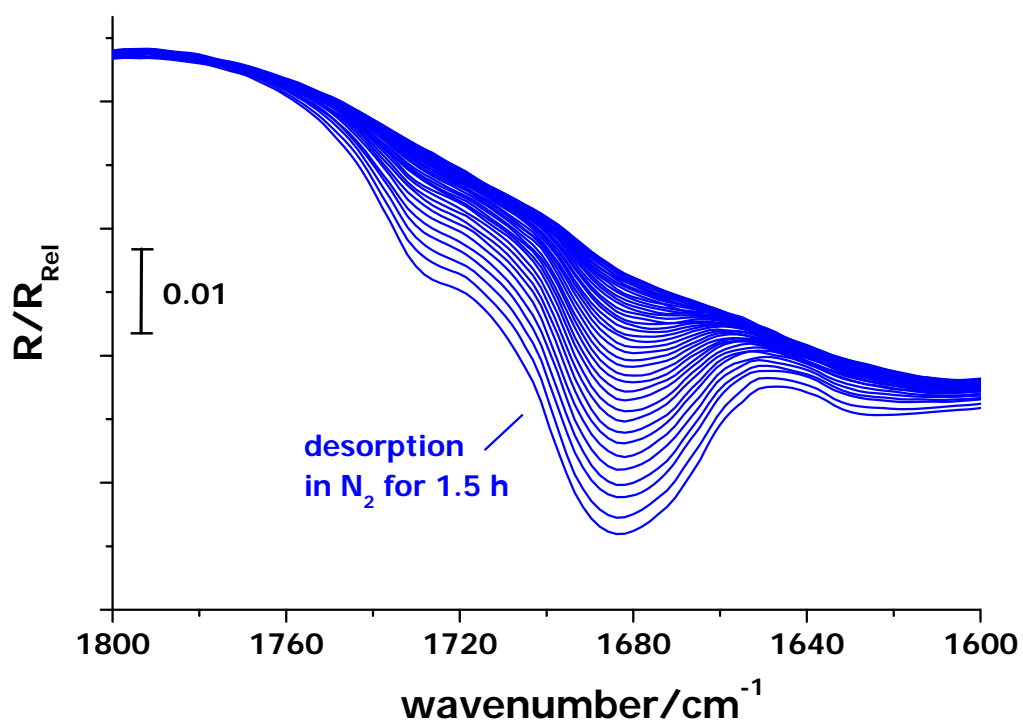


Abb.69 Desorption von α -Ethylacrolein in N₂ bei 100°C (1,5 h).

5.3.3 Wechselwirkung mit Produkten

Neben der Wechselwirkung der Edukte wurde mit der Adsorption von Allylalkohol bzw. gesättigter Aldehyde auch die Wechselwirkung von Ag/SiO₂ mit Produkten untersucht. Im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt belegen diese Experimente mit Allylalkohol genau wie die Messungen mit **Propen** oder **Aceton** (vgl. 5.3.2.2), dass es kaum möglich ist, in Gegenwart von Gasphase Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ (Abb.70) und SiO₂ (Abb.71) festzustellen.

5.3.3.1 Allylalkohol – Transmissions-IR-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)

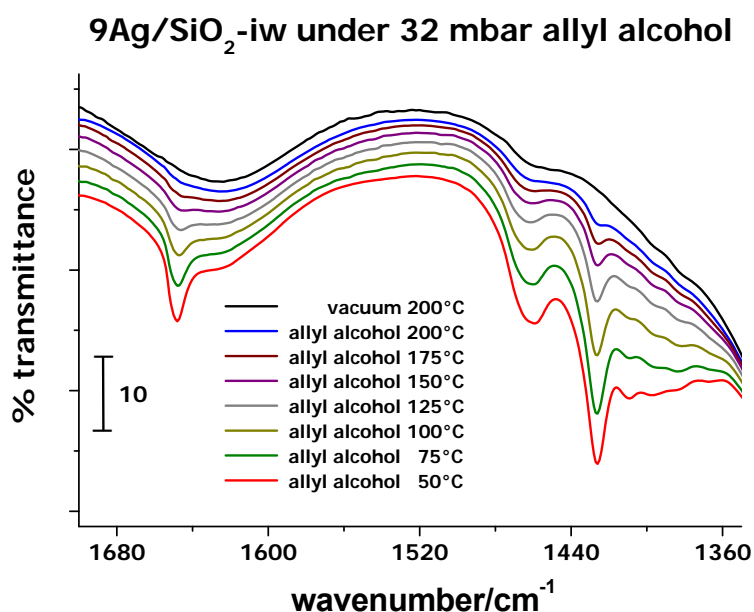


Abb.70 Allylalkohol-Adsorption an 9Ag/SiO₂-iw im Bereich von 50°C bis 200°C

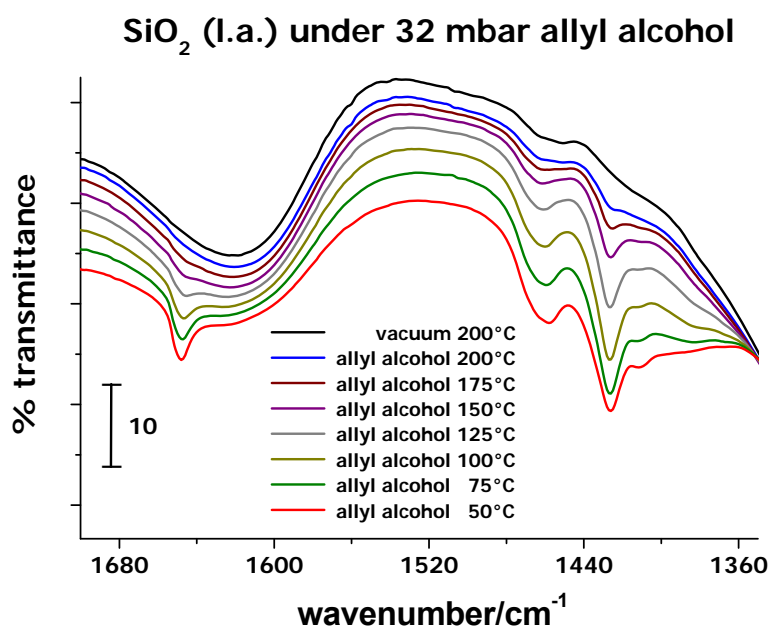


Abb.71 Allylalkohol-Adsorption an SiO₂ (l.a.) im Bereich von 50°C bis 200°C

5.3.3.2 Propanal – DRIFTS+MS-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)

In der Literatur finden sich neben den zahlreichen Untersuchungen zur Adsorptiongeometrie der Edukte auch Hinweise dafür, dass die Produktdesorption einen Einfluss auf die Selektivität in der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen hat. ^[50,56,58,67]

Im Falle von Allylalkohol wurden die zuvor aufgeführten statischen Experimente sowohl durch isotherme Desorptionsexperimente bei erhöhter Temperatur (vgl. Eduktadsorption) als auch durch TPD-Versuche nach Adsorption bei Raumtemperatur ergänzt. Hierbei war es allerdings nicht möglich, Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ festzustellen. Da die Bandenlagen (vgl. [Tabelle 14](#)) dieser Experimente mit denen der vorgenannten statischen Versuche übereinstimmen, werden diese nicht gesondert aufgeführt.

Im Gegensatz dazu zeigten sich bei der Desorption von Propanal, dem anderen möglichen Produkt der Selektivhydrierung von Acrolein, Unterschiede in der Desorption von Ag/SiO₂ und SiO₂. Anders als bei den Edukten erwies sich hier die Adsorption bei Raumtemperatur, gefolgt von einer temperaturprogrammierten Desorption, als vorteilhaft. Die dabei resultierenden Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ sind die deutlichsten innerhalb dieser Arbeit. Die Propanal-Desorption (vgl. auch [Tabelle 15](#)) erfolgt von SiO₂ ([Abb.73](#)) ohne jegliche Auffälligkeiten, im Gegensatz dazu ist die Desorption von Ag/SiO₂ ([Abb.72](#)) jedoch in zwei Phasen gegliedert. Zunächst desorbiert Propanal und gleichzeitig entstehen Banden im Bereich 1600 cm⁻¹ - 1700 cm⁻¹. Mit zunehmender Temperatur durchläuft deren Intensität ein Maximum bevor eine Desorption aller am Katalysator gebundenen Spezies erfolgt. Da eine Reaktion des Propanals auf Ag/SiO₂ nicht ausgeschlossen war, wurde die Desorption mit nachgeschaltetem Massenspektrometer wiederholt. Die MS-Daten dieser Experimente sind im Folgenden für SiO₂ ([Abb.75](#)) und Ag/SiO₂ ([Abb.74](#)) abgebildet. Es wurden Referenzadsorptionen (ebenfalls DRIFTS+MS) zur Identifizierung des Reaktionsprodukts durchgeführt, auch diese Messergebnisse können dem folgenden Abschnitt entnommen werden ([Abb.78](#) und [Abb.79](#)). Die Diskussion wird in Abschnitt [6.3.5](#) erfolgen.

Abschließend ergab sich, dass andere aliphatische Aldehyde ein ähnliches Verhalten zeigen: einerseits eine unauffällige Desorption von SiO₂, andererseits analoge Veränderungen beim Aufheizen nach der Adsorption an Ag/SiO₂. DRIFT-Spektren der Desorption von Ethanal ([Abb.82](#) bzw. [Abb.83](#), vgl. auch [Tabelle 17](#)) und Butanal ([Abb.80](#) bzw. [Abb.81](#), vgl. auch [Tabelle 16](#)) von Ag/SiO₂ bzw. SiO₂ sind in den folgenden Abschnitten dargestellt. Im Gegensatz dazu ist die Desorption von Pt/SiO₂ (nicht gezeigt) von der Desorption von SiO₂ nicht zu unterscheiden; dies spricht für eine „gewöhnliche Desorption“ (Rückgang der Intensität der Adsorbatbanden) ohne weitergehende Oberflächenreaktionen.

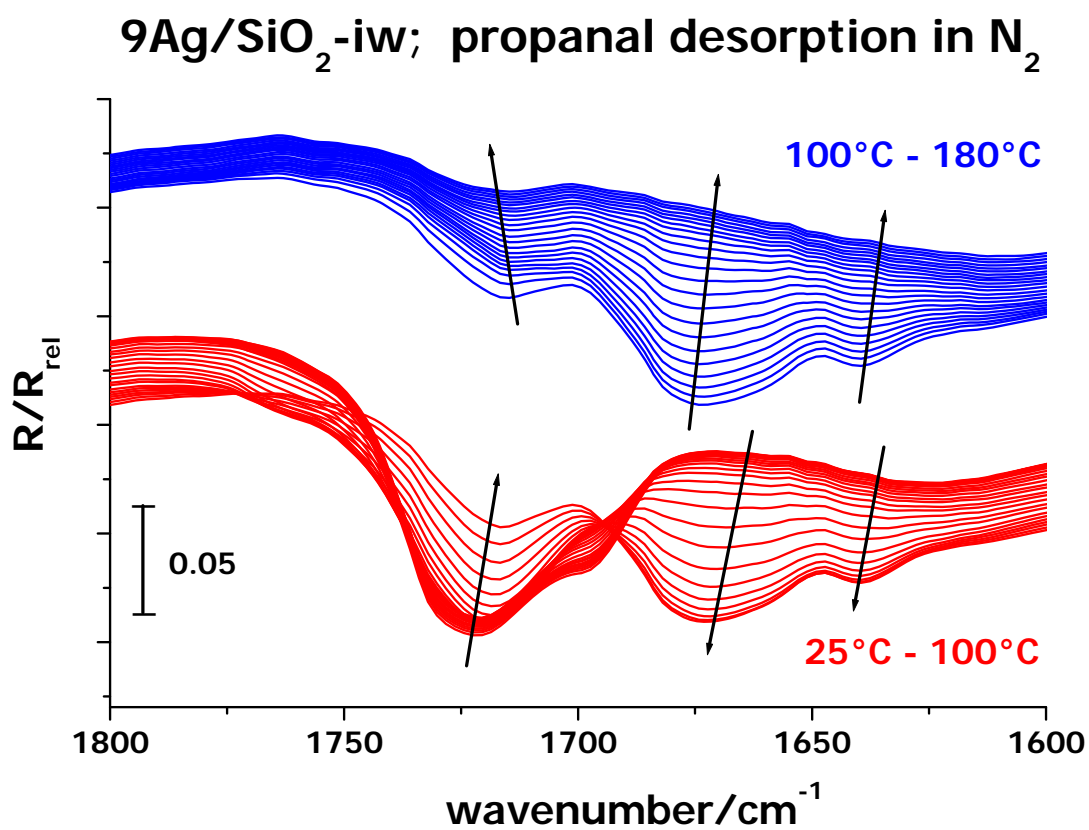


Abb.72 Propanal-Desorption von Ag/SiO₂-iw in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

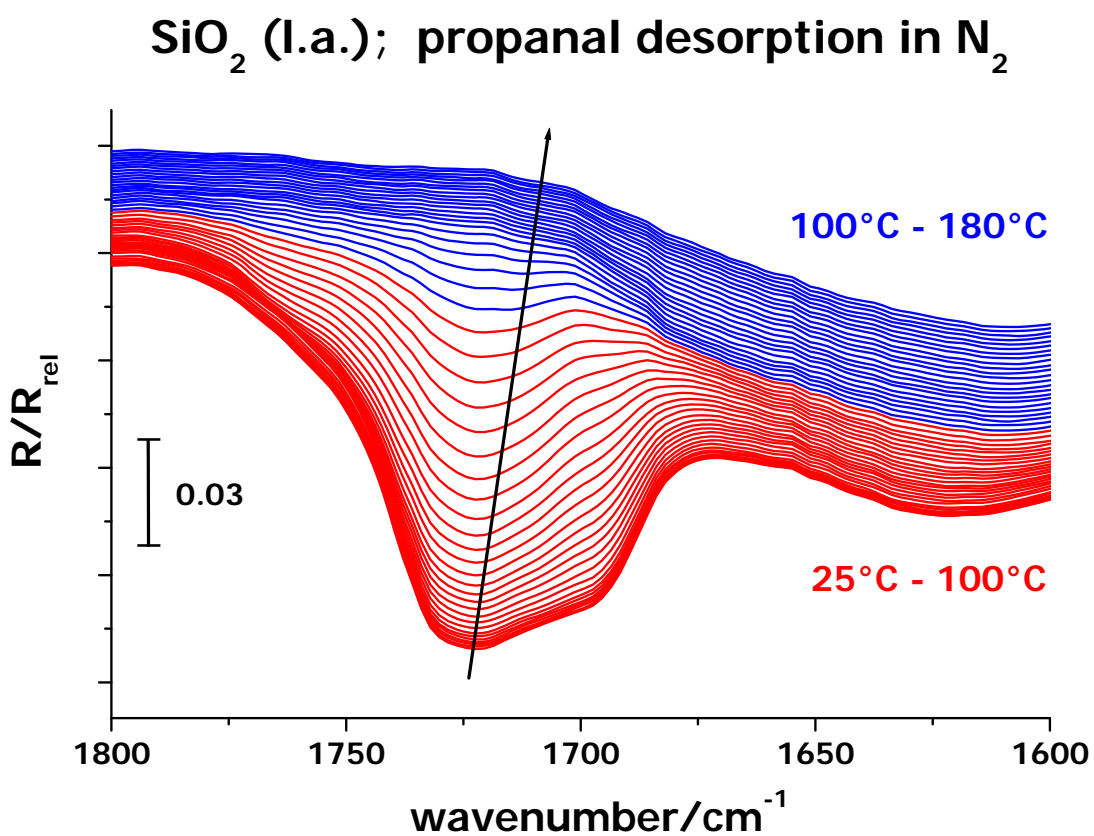


Abb.73 Propanal-Desorption von SiO₂ (l.a.) in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

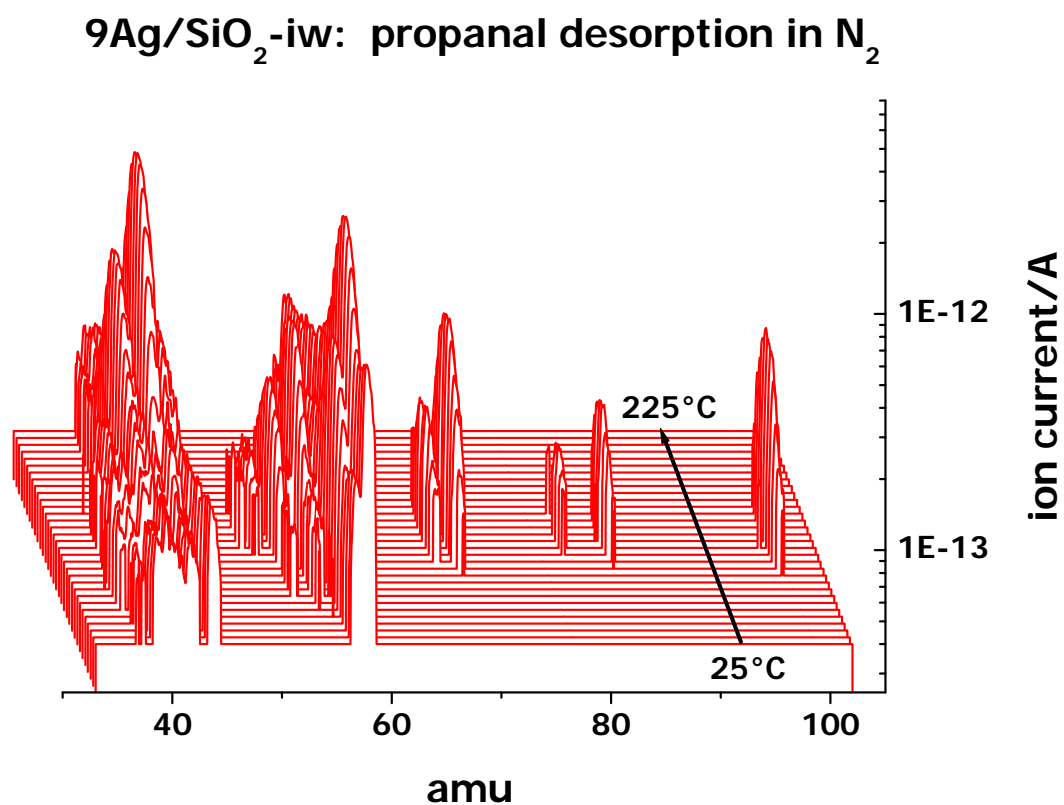


Abb.74 Adsorption von Propanal an 9Ag/SiO₂ bei Raumtemperatur und anschließende TPD mit einer Heizrate von 3,3 K/min und MS-Analytik am Reaktorausgang.

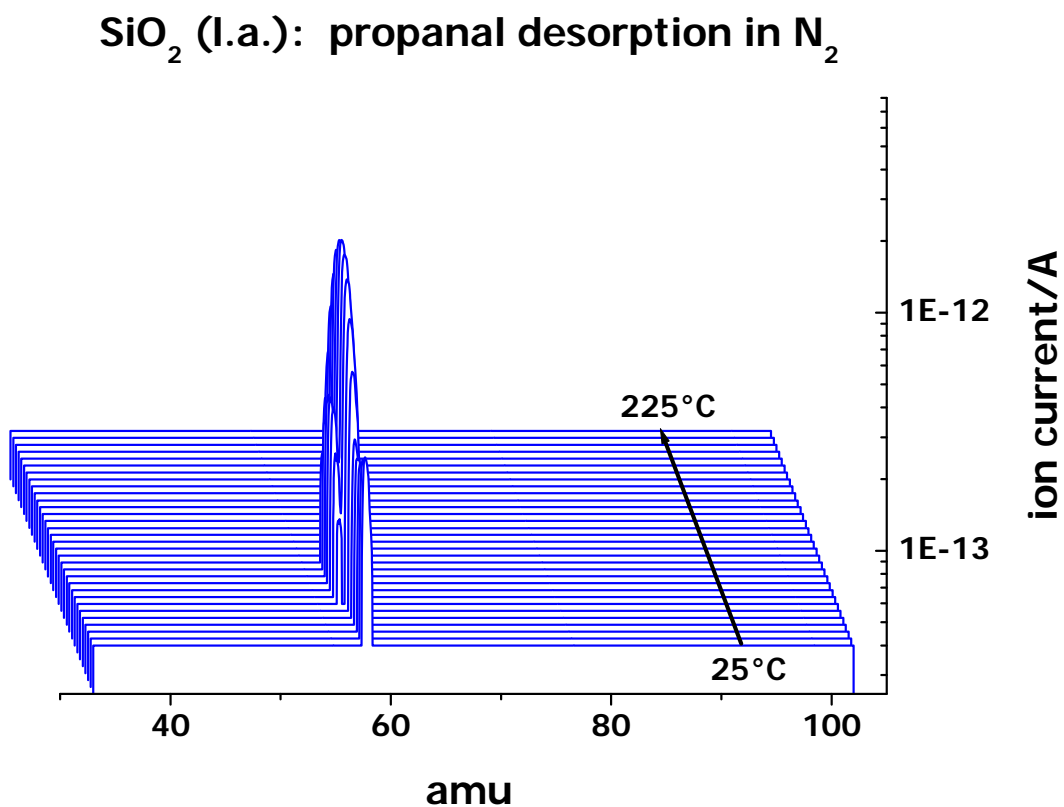


Abb.75 Adsorption von Propanal an SiO₂ (l.a.) bei Raumtemperatur und anschließende TPD mit einer Heizrate von 3,3 K/min und MS-Analytik am Reaktorausgang.

propanal desorption in N₂ (3.3 K/min)

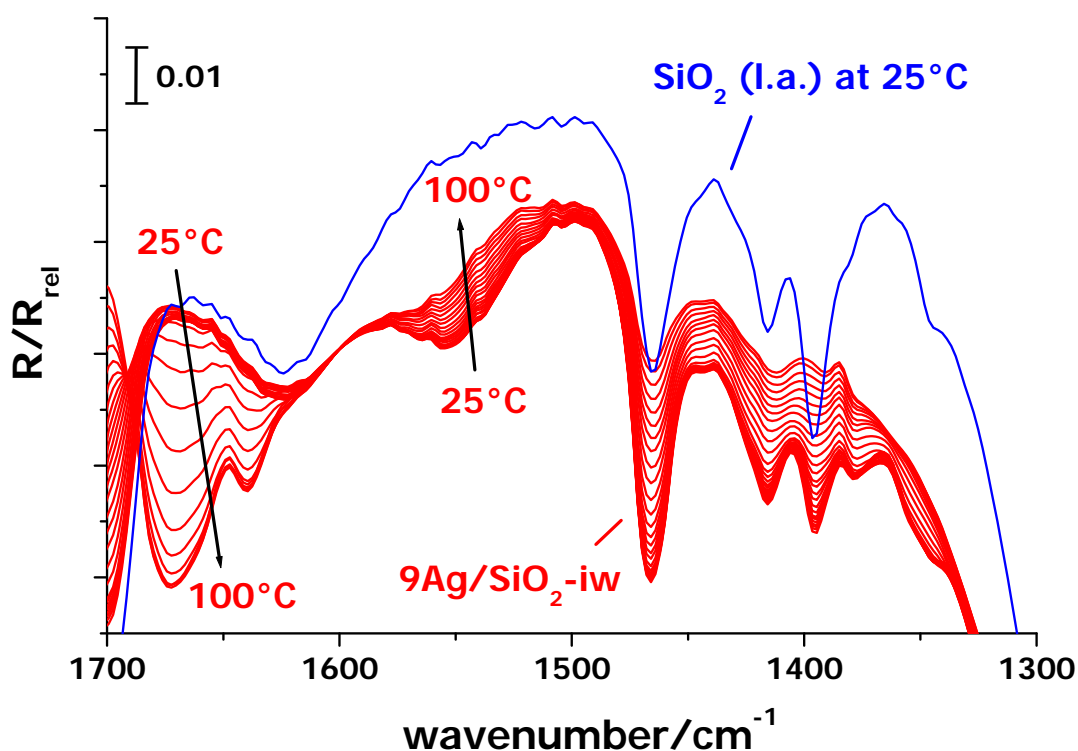


Abb.76 Vergleich der Propanal-Desorption von Ag/SiO_2 und SiO_2 (l.a.)

$9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-iw}$; propanal desorption in N₂

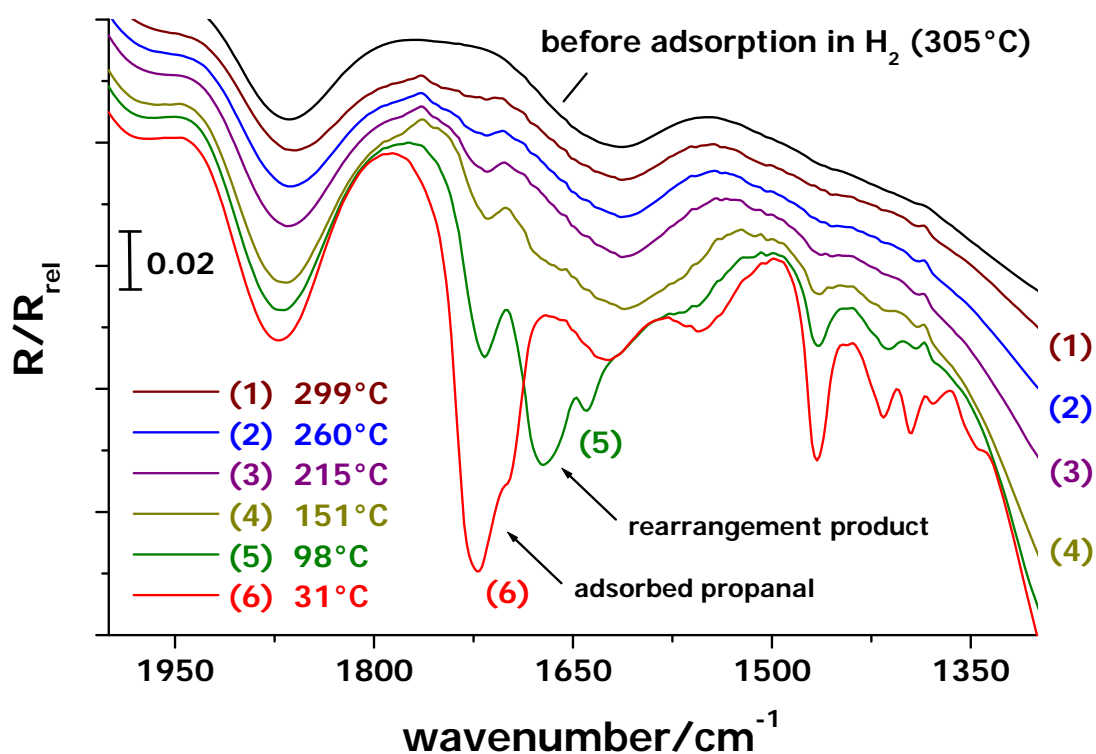


Abb.77 Propanal-Desorption (3,3 K/min) von $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-iw}$ im Bereich 31°C bis 299°C

9Ag/SiO₂-iw: MS reference experiment

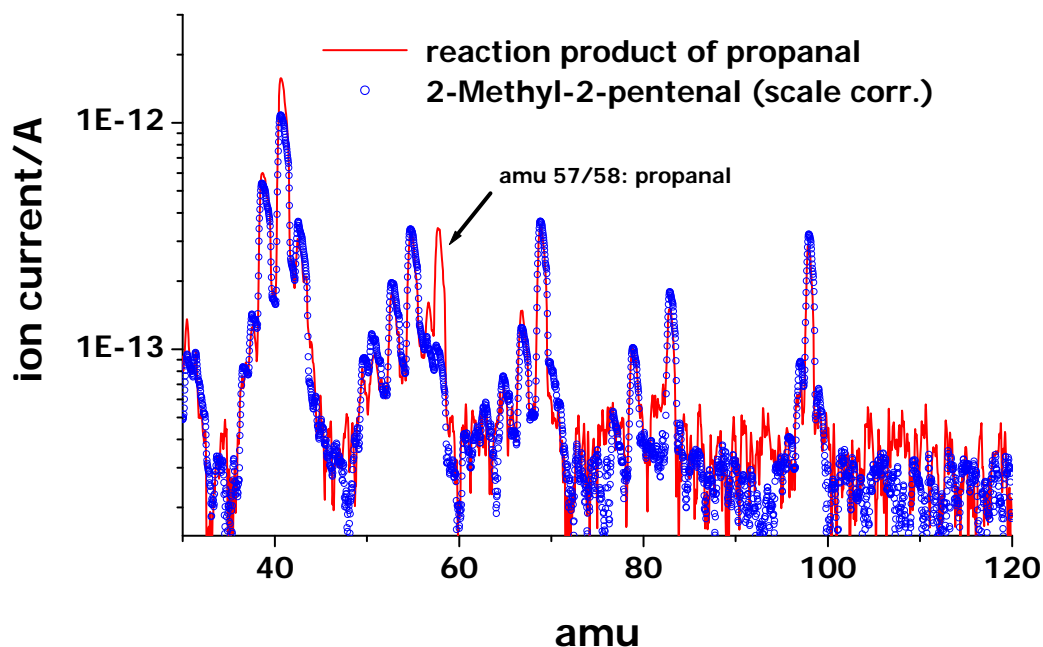


Abb.78 9Ag/SiO₂-iw: Referenzdesorption von 2-Methyl-2-pentenal (MS)

9Ag/SiO₂-iw: DRIFTS reference experiment

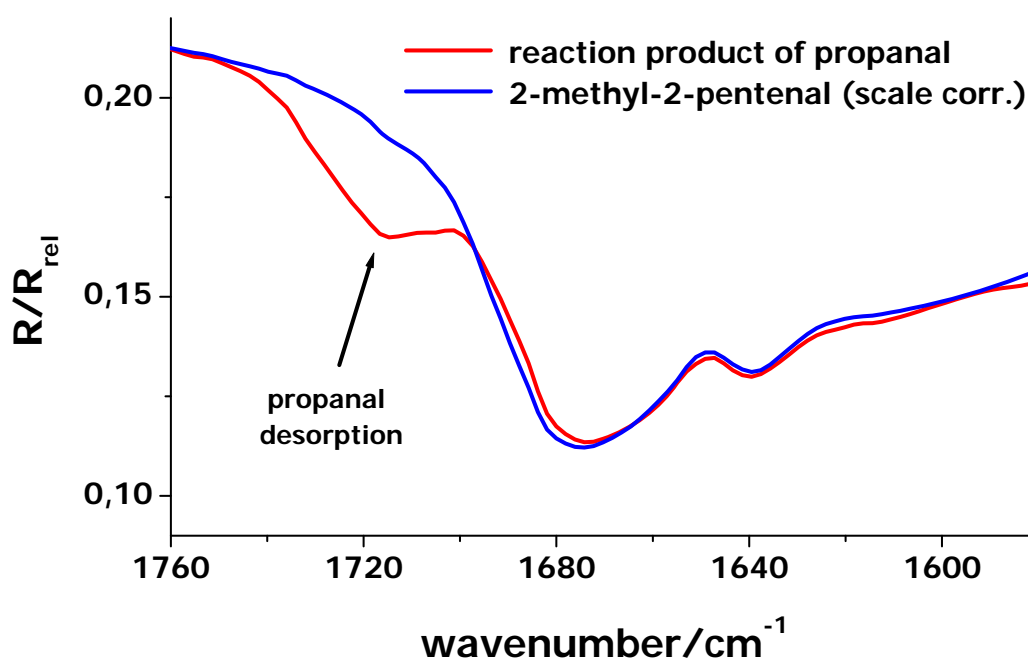


Abb.79 9Ag/SiO₂-iw: Referenzdesorption von 2-Methyl-2-pentenal (DRIFTS)

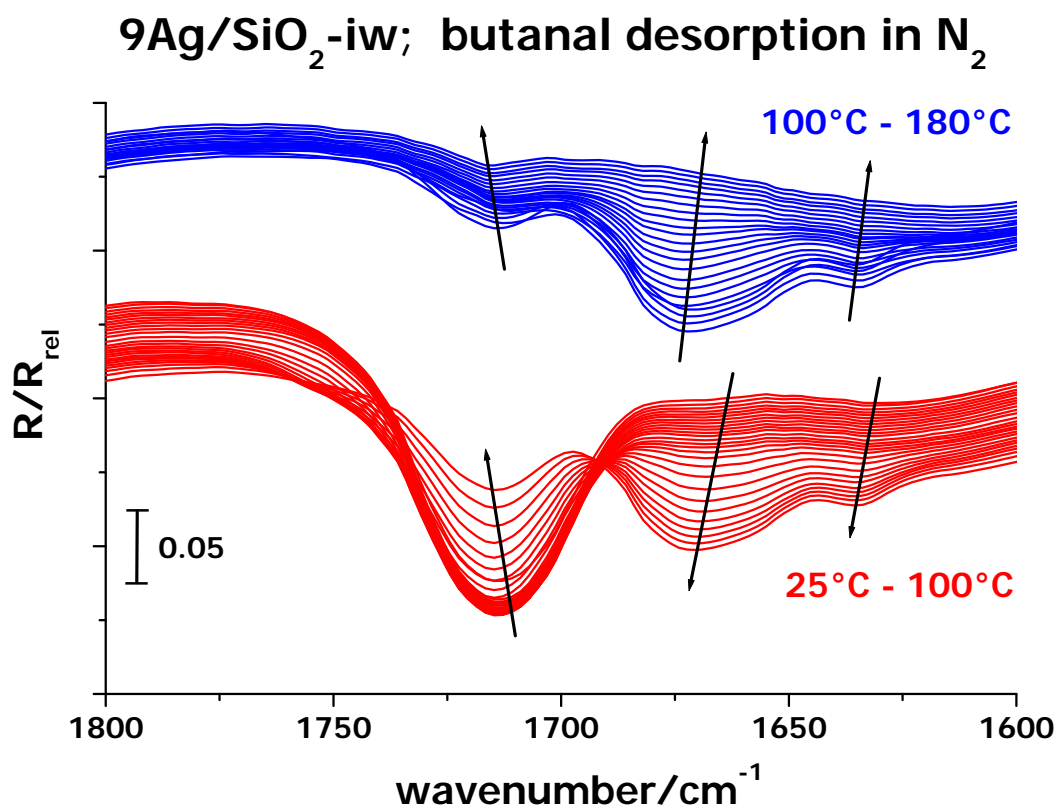


Abb.80 Butanal-Desorption von 9Ag/SiO₂-iw in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

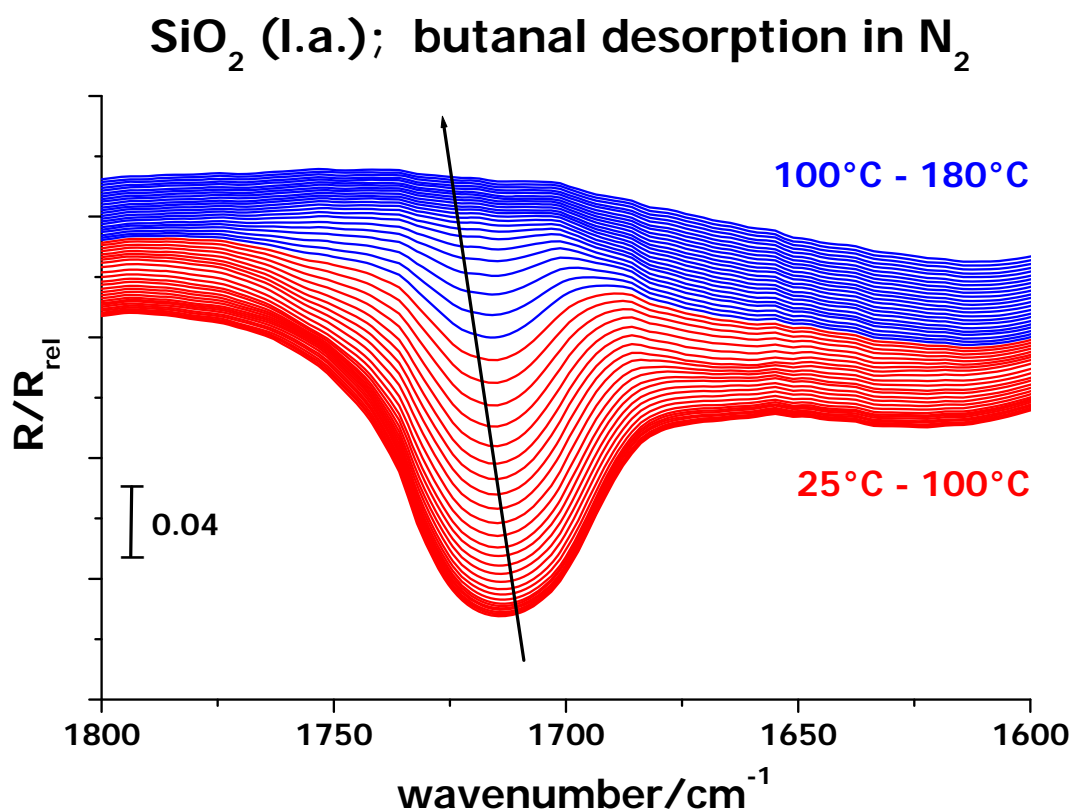


Abb.81 Butanal-Desorption von SiO₂ (l.a.) in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

5.3.3.4 Ethanal – DRIFTS+MS-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)

Obgleich Ethanal kein Produkt der Selektivhydrierung darstellt, soll es dennoch hier mit seinen höheren Homologen verglichen werden.

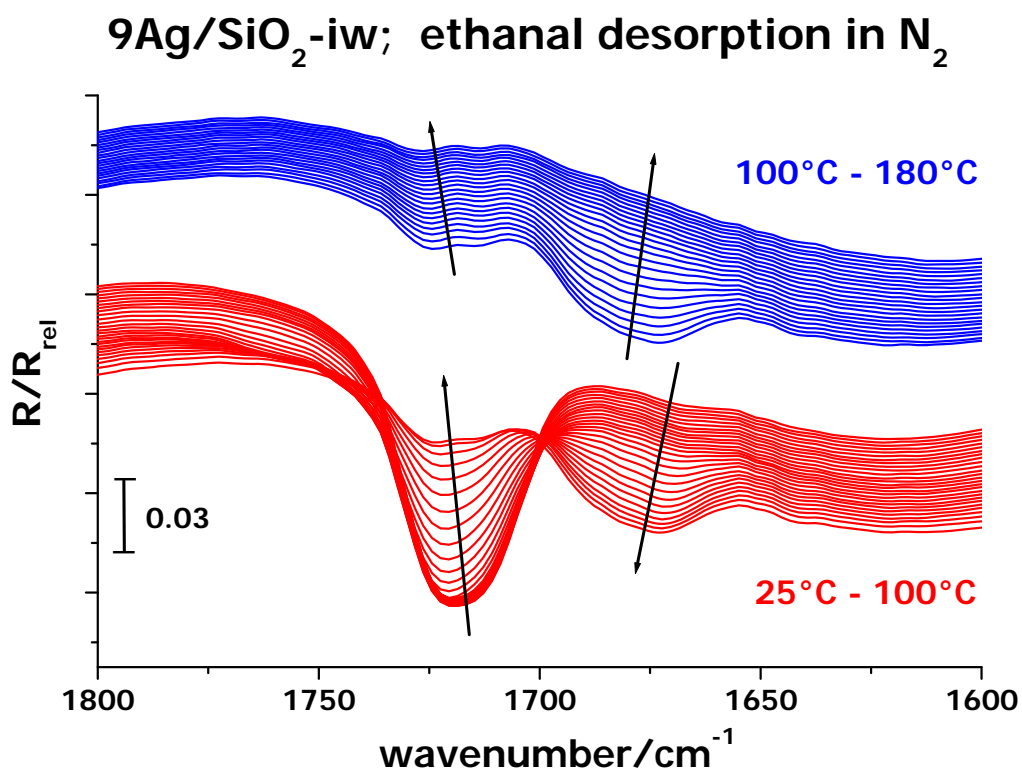


Abb.82 Ethanal-Desorption von 9Ag/SiO₂-iw in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

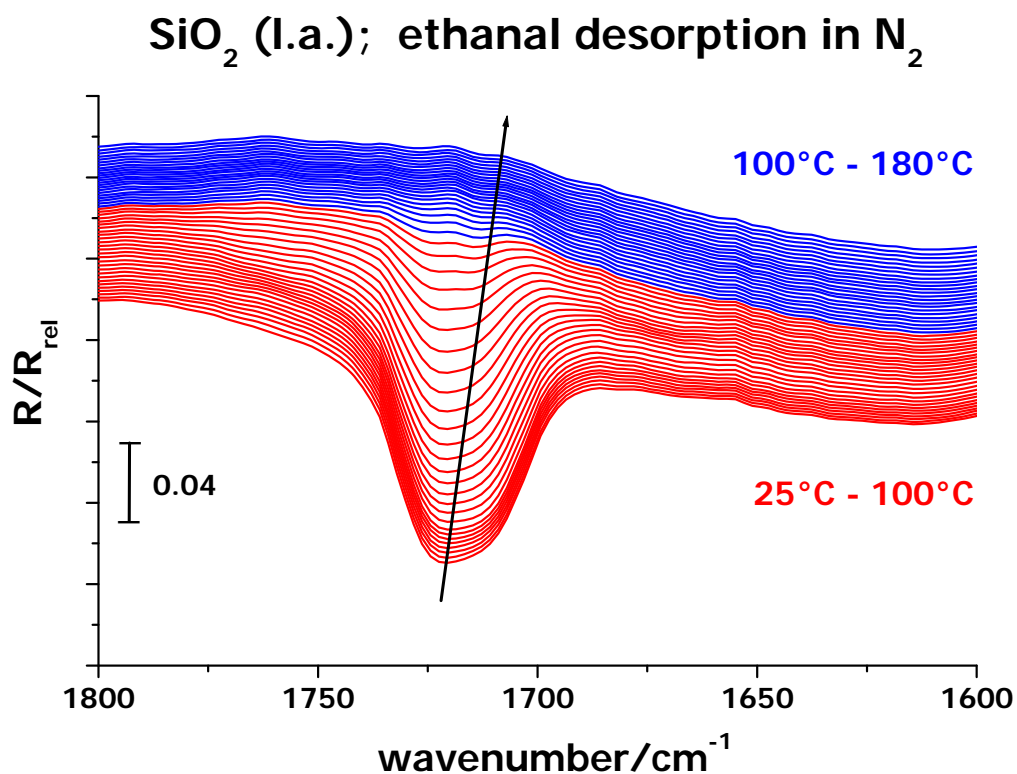


Abb.83 Ethanal-Desorption von SiO₂ (l.a.) in N₂ (25°C bis 180°C; 3,3°C/min)

after aldehyde adsorption at 25°C

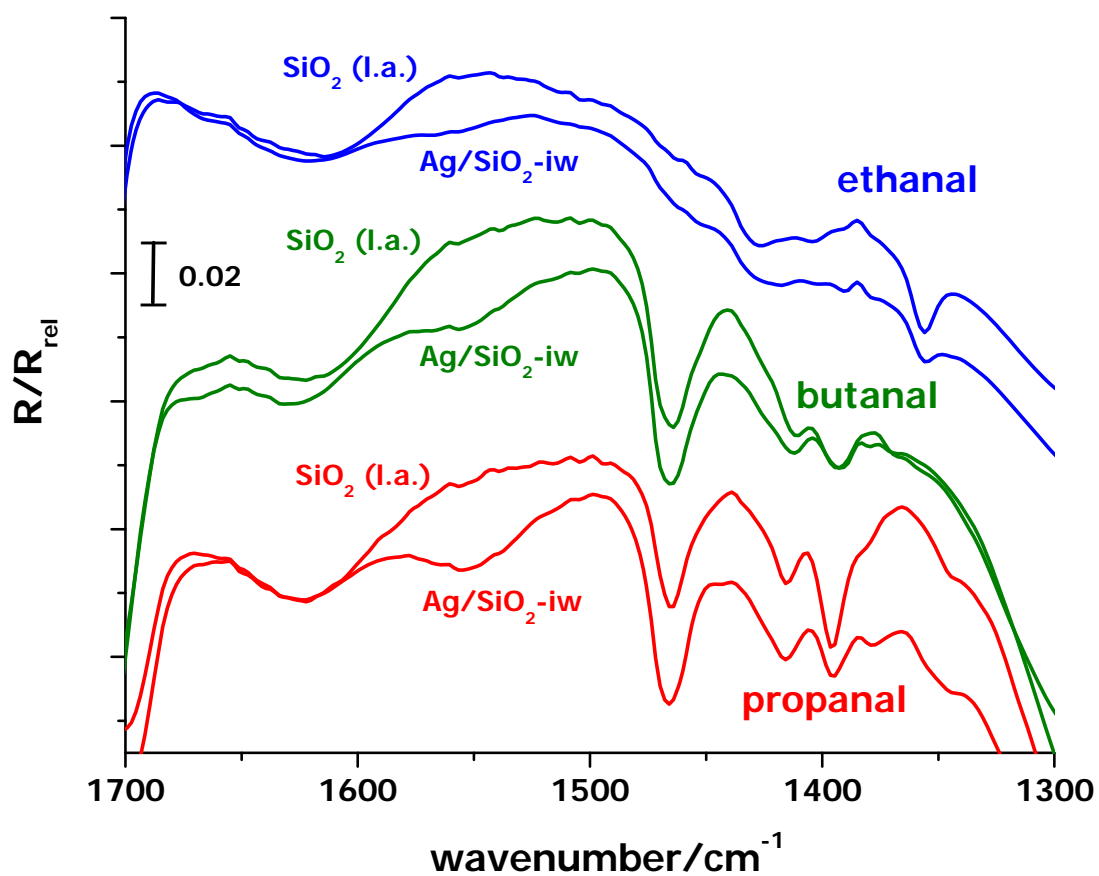


Abb.84 Vergleich der Adsorption von Ethanal, Propanal und Butanal an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.) bei Raumtemperatur.

5.4 REM

Neben den eigentlichen Isotopenaustauschexperimenten (vgl. 5.3.2.1) sollten auch die verwendeten Katalysatoren näher charakterisiert werden. Hierzu wurden die ungepressten Ausgangssubstanzen $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-F}$ (NaOH) bzw. $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-iw}$ sowie Pressreste (haben an keiner Reaktion teilgenommen) als auch verschiedene Reaktions-Ausbauproben mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Ziel hierbei war es, mögliche strukturelle Veränderungen der Katalysatoren beim Pressen bzw. durch den nachfolgenden Reaktionszyklus festzustellen. Ferner sollte ein Vergleich beider nach unterschiedlichen Präparationsmethoden dargestellten Silberkatalysatoren erfolgen. Im Gegensatz zu DSC, TAP und der Infrarotspektroskopie wird bei der REM auf die Trennung in Ergebnis- und Diskussionsteil verzichtet, da eine Beschreibung von REM- bzw. TEM-Aufnahmen ohne wertende Aussagen kaum möglich ist. Dies sollte bei der Lektüre des folgenden Abschnitts berücksichtigt werden.

5.4.1 $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-F}$ Ausgangssubstanz

Im Folgenden sind in Abb.85 bis Abb.87 mehrere REM-Aufnahmen (SE bzw. BSE) der C-bedampften (zur Vermeidung von Aufladungen), nicht vorbehandelten und nicht verpressten Ausgangssubstanz $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-F}$ (NaOH) dargestellt. Die Ausgangssubstanz lädt sich im Vergleich zu den Proben, die einen Reaktionszyklus ($\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austausch) durchlaufen haben (vgl. 5.4.4), trotz C-Bedampfung stärker auf. Die hellen Bereiche im BSE-Bild sind Silberpartikel.

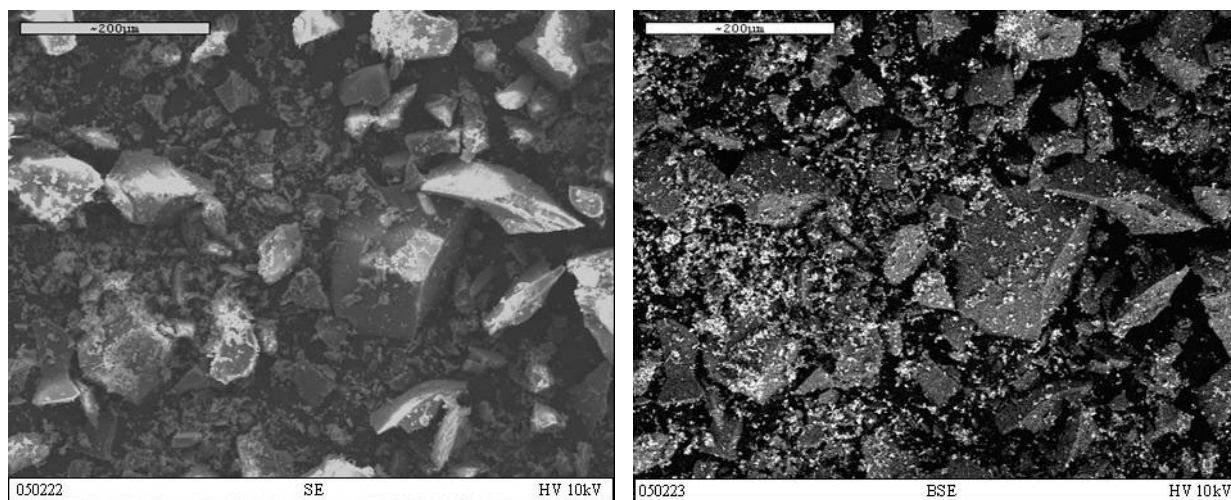


Abb.85 REM-Aufnahmen der C-bedampften Ausgangssubstanz $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-F}$ (NaOH)

Die im BSE-Bild hell erscheinenden Ag-Partikel befinden sich vorwiegend zwischen den SiO₂-Partikeln, d.h. sie liegen nebeneinander vor.

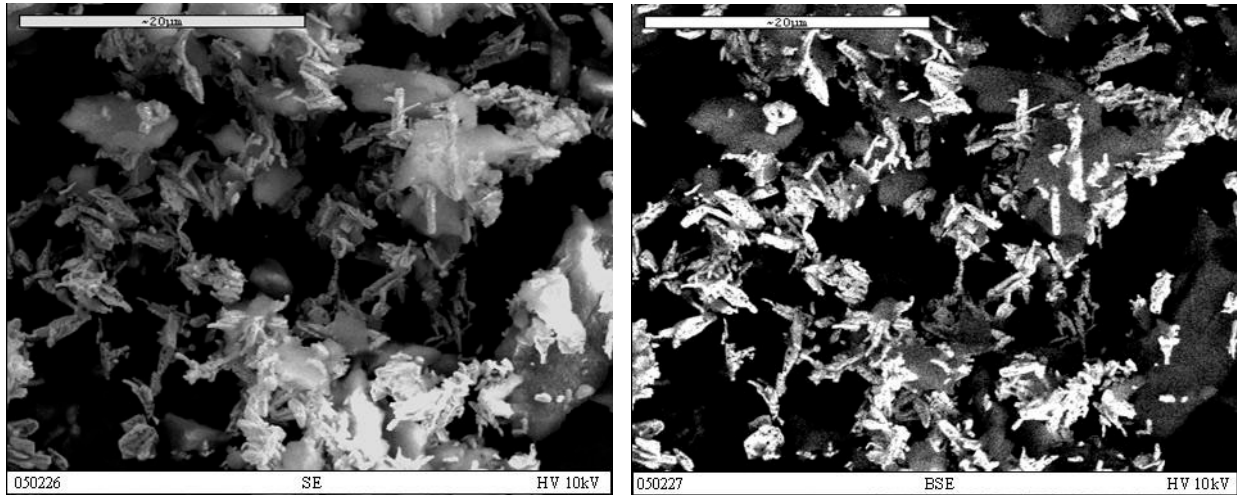


Abb.86 REM-Aufnahmen der C-bedampften Ausgangssubstanz 9Ag/SiO₂-F (NaOH)

Die im Folgenden aufgeführte Abb.87 zeigt eine SE-Abbildung eines Ag-Partikels der Ausgangssubstanz 9Ag/SiO₂-F (NaOH) und die zugehörige energiedispersive Röntgen-Analyse (EDX). Das Aussehen ist typisch für gefälltes Ag.

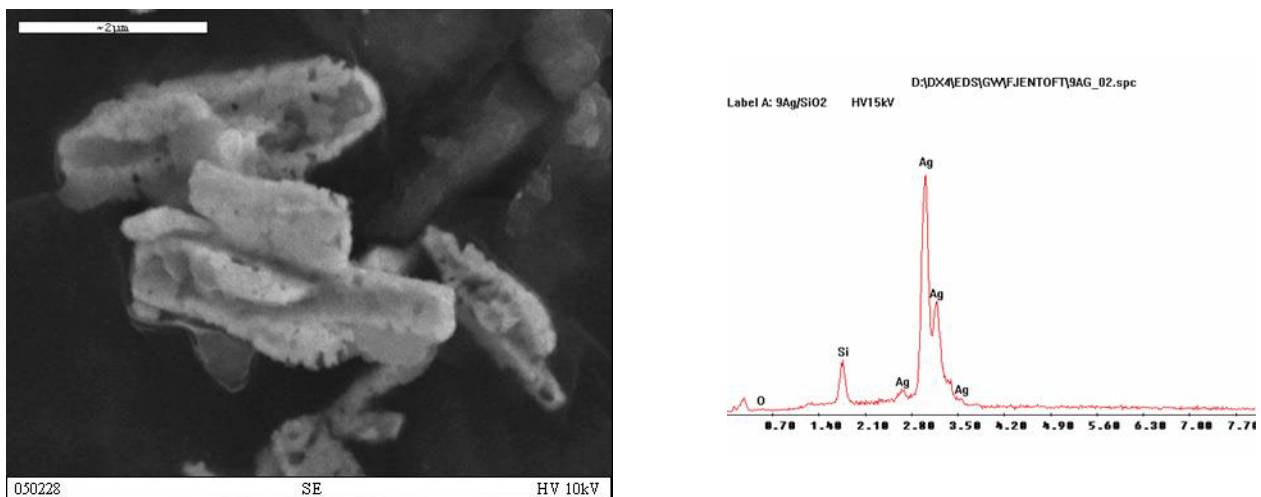


Abb.87 REM-Aufnahme (links) der C-bedampften Ausgangssubstanz 9Ag/SiO₂-F (NaOH) und die zugehörige energiedispersive Röntgen-Analyse (rechts).

5.4.2 Ag/SiO₂-iw Ausgangssubstanz

Die vier im Folgenden aufgeführten BSE-Bilder wurden von der Ausgangssubstanz 9Ag/SiO₂-iw aufgenommen; darunter findet sich eine zugeordnete energiedispersive Röntgen-Analyse. Bei den sehr hellen Partikel handelt es sich wieder um Ag.

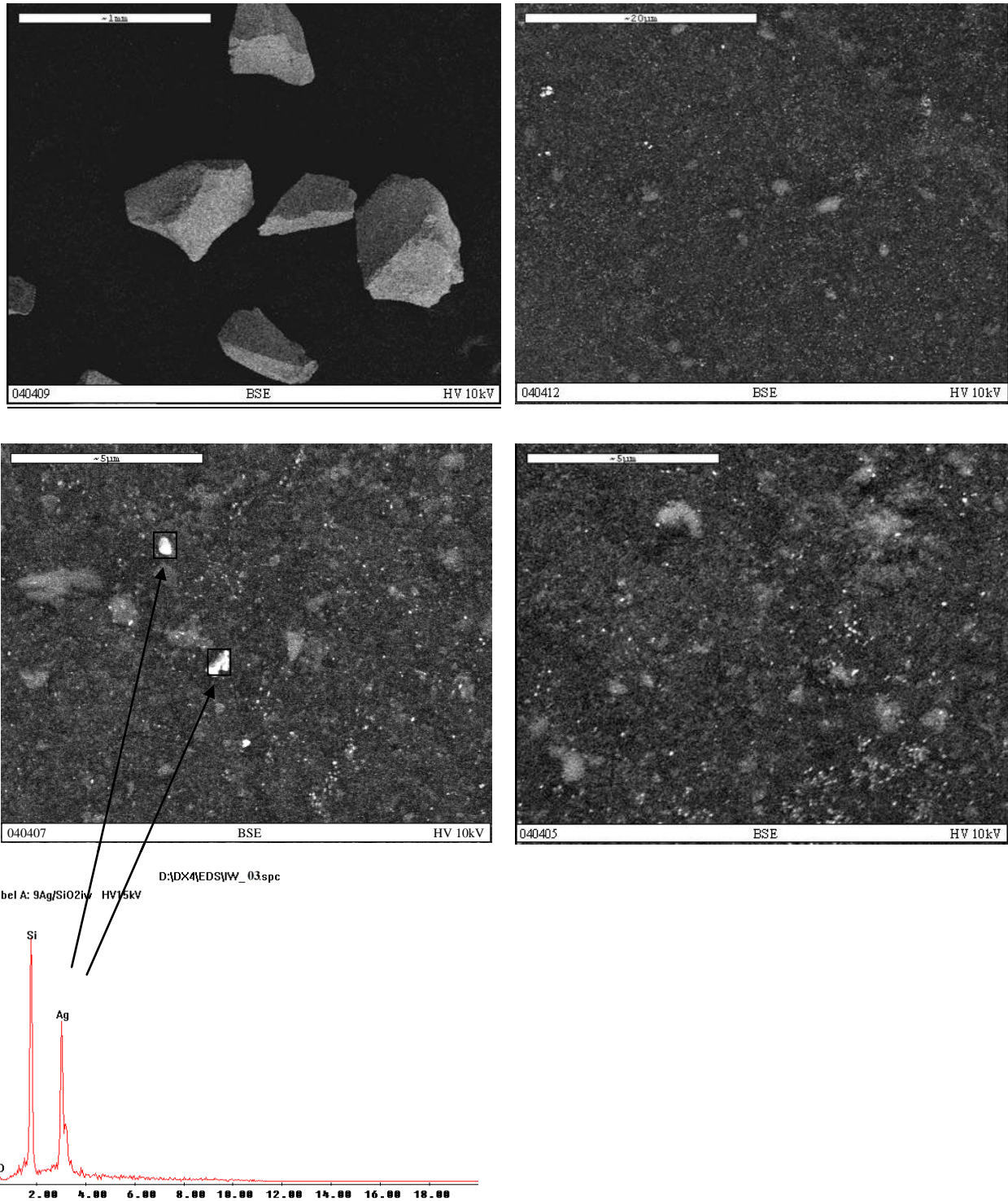


Abb.88 9Ag/SiO₂-iw (Ausgangssubst.): 4 REM-Aufnahmen und zugehörige EDX-Analyse

Die SiO₂-Oberfläche im 9Ag/SiO₂-iw erscheint gegenüber der des 9Ag/SiO₂-F (NaOH) mit Ag-Partikeln bedeckt, bedingt durch die Herstellungsmethode (incipient wetness). Die Silberpartikel sind bei 9Ag/SiO₂-iw wesentlich besser verteilt und kleiner, vermutlich auch in den SiO₂-Poren. Bei diesem Ergebnis ist zu beachten, dass SE/BSE-Bilder mitunter nur für eine Reaktion inaktive große Partikel zeigen. An 9Ag/SiO₂-iw ebenfalls durchgeführte **TEM-Untersuchungen** bestätigen qualitativ eine feine Verteilung des Silbers. Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine detaillierte TEM-Charakterisierung durchgeführt. In einer vorangegangenen Veröffentlichung^[19] wurden jedoch die Partikelgrößenverteilungen von Ag/SiO₂-iw und Ag/SiO₂-F bestimmt. Auch hier ergibt sich – im Einklang mit den obigen REM-Befunden – eine kleinere mittlere Partikelgröße für Ag/SiO₂-iw gegenüber Ag/SiO₂-F.

5.4.3 Vergleich Ausgangssubstanz vs. Pressrest (keine Aktivierung/Reaktion)

Im Pressling sind Partikelform und –größe des ungepressten Ausgangsmaterials zwar nicht mehr erkennbar, die Silberpartikel liegen nach dem Pressen der Probe jedoch nahezu unverändert vor (Abb.89). Sowohl im ungepressten Ausgangsmaterial 9Ag/SiO₂-F (NaOH) (Abb.89, links) wie auch in gepresster Form vorliegend (Abb.89, rechts) sind relativ große zusammenhängende Partikel erkennbar. Beide Proben sind C-bedampft.

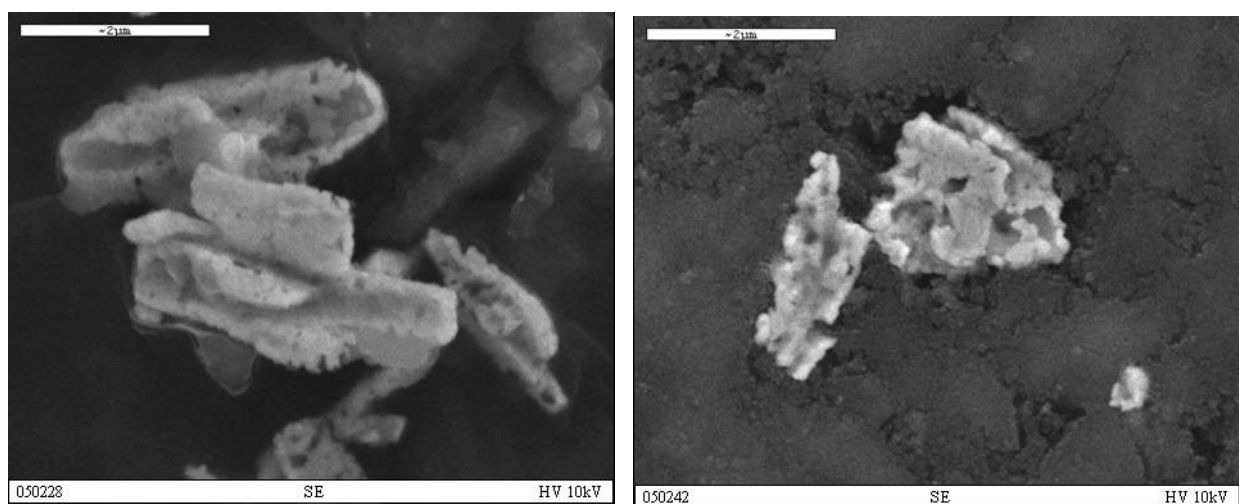


Abb.89 REM-Aufnahmen von 9Ag/SiO₂-F: Ausgangsmaterial (links) und Pressling (rechts)

5.4.4 Vergleich Proben mit und ohne H/D-Reaktionszyklus

Im Folgenden sind zehn BSE-Abbildungen aufgeführt, jeweils links ist die Probe 9Ag/SiO₂-F (NaOH) dargestellt, die gepresst worden ist und einen H/D-Reaktionszyklus in der ursprünglich eingesetzten Edelstahlzelle durchlaufen hat (HTIR-175, C-bedampft). Rechts davon befinden sich die BSE-Bilder der gepressten und C-bedampften Ausgangssubstanz 9Ag/SiO₂-F (NaOH), die bei keiner Reaktion zum Einsatz gekommen ist. Beide Proben weisen eine gleichmäßige Silberverteilung auf.

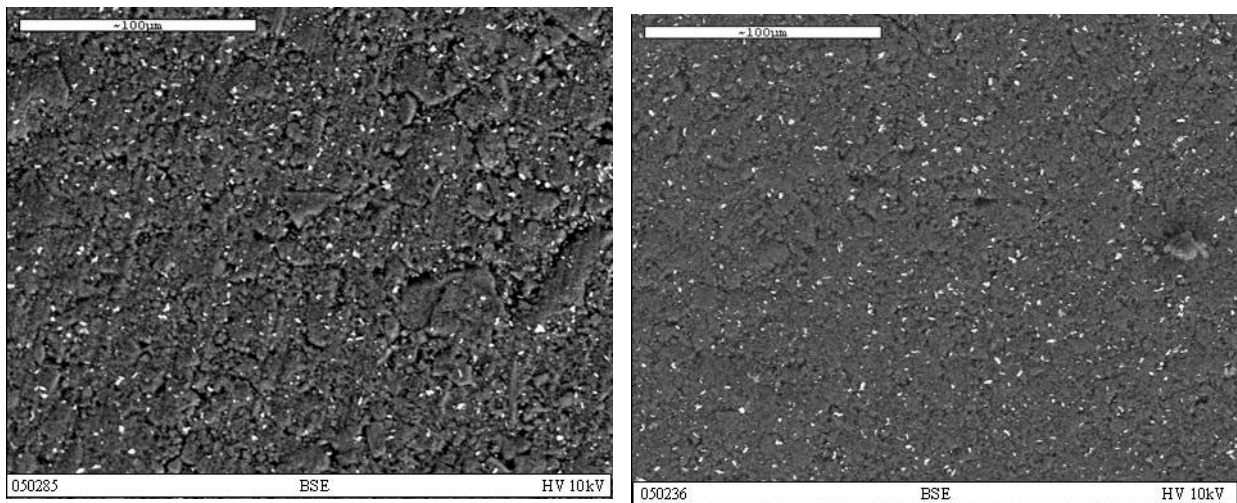


Abb.90 REM: Pressling von 9Ag/SiO₂-F nach (links) und vor (rechts) Reaktionszyklus

In den beiden nachstehenden BSE-Aufnahmen betrachtet man verschieden große SiO₂-Partikel. Die Oberfläche scheint nicht ganz eben zu sein, vermutlich beim Pressen zerbrochene SiO₂-Partikel sind zu erkennen.

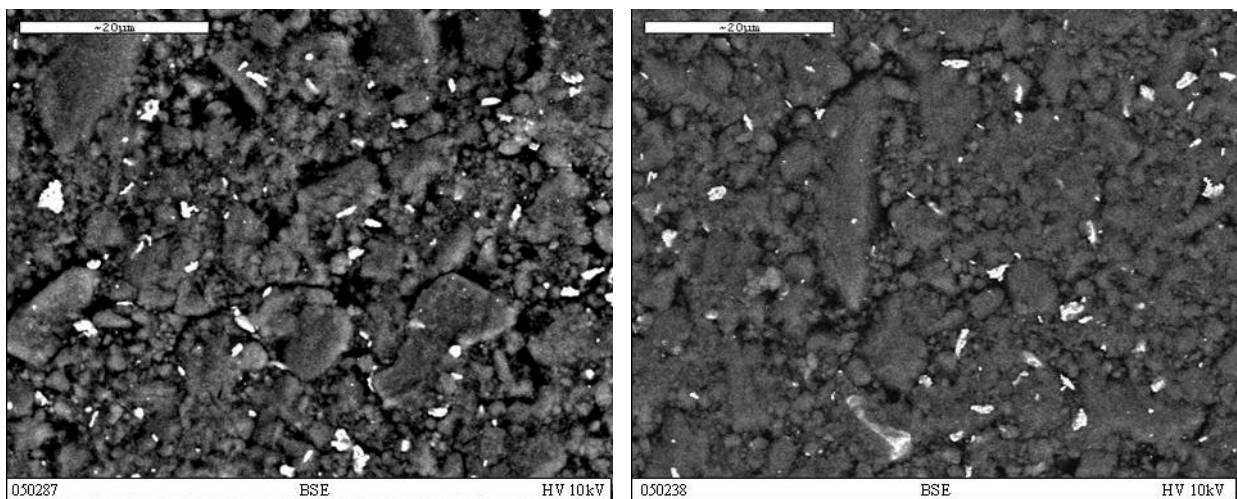


Abb.91 REM: Pressling von 9Ag/SiO₂-F nach (links) und vor (rechts) Reaktionszyklus

In den beiden folgenden Abbildungen sind die unterschiedlich großen SiO_2 -Partikel noch einmal vergrößert dargestellt.

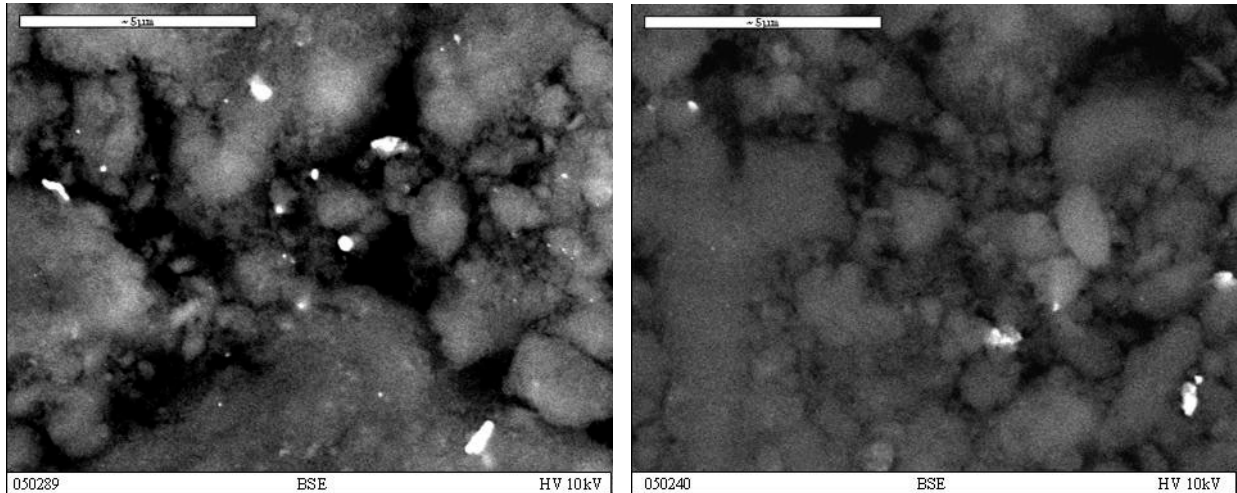


Abb.92 REM: Pressling von 9Ag/ SiO_2 -F nach (links) und vor (rechts) Reaktionszyklus

Die nachstehenden Bilder sind Nahaufnahmen einzelner Silberpartikel.

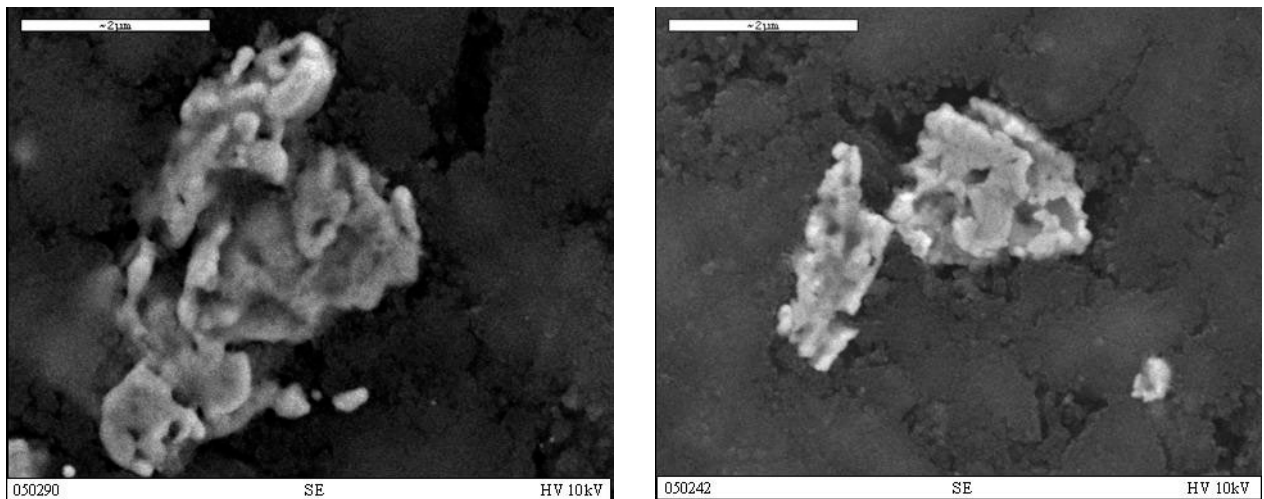


Abb.93 REM: Pressling von 9Ag/ SiO_2 -F nach (links) und vor (rechts) Reaktionszyklus

Bei einer höheren Spannung von 25 kV (Abb.94) werden Informationen aus tieferen Materialschichten erhalten. Die hellen Stellen sind Silberpartikel, die hellgrauen Bereiche sind Ag-Partikel unterhalb von SiO_2 , die durchscheinen.

Der linke Teil von Abb.94 zeigt die Probe, die gepresst worden ist, und einen Reaktionszyklus durchlaufen hat (HTIR-175, C-bedampft). Rechts davon befindet sich ein BSE-Bild der gepressten Ausgangssubstanz, die bei keiner Reaktion zum Einsatz gekommen ist (C-bedampft).

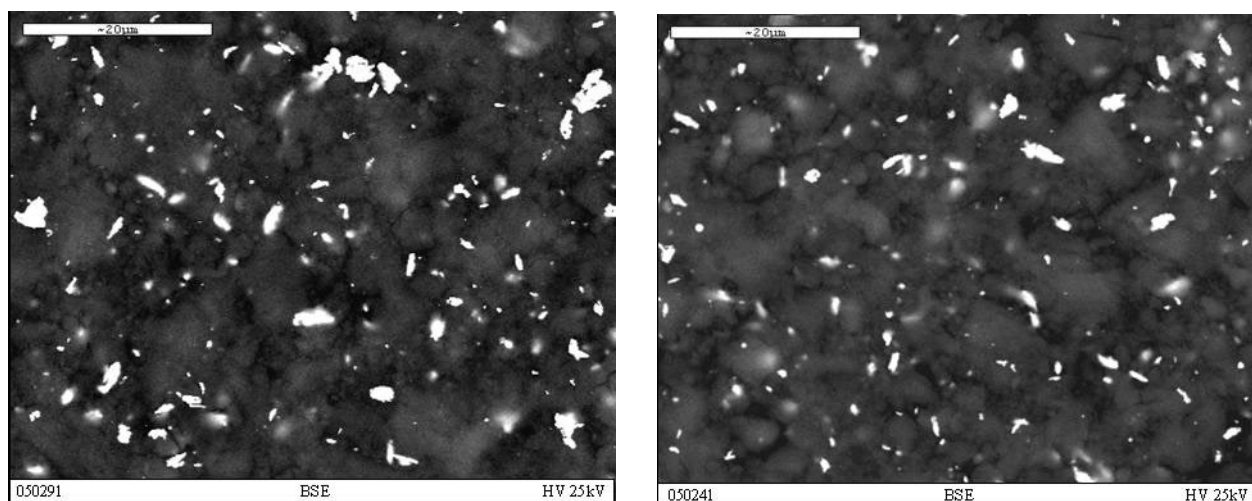


Abb.94 REM: Pressling von 9Ag/SiO₂-F nach (links) und vor (rechts) Reaktionszyklus

Abgesehen von der höheren Aufladung der gepressten Ausgangssubstanz, die an keiner Reaktion teilgenommen hat und der insgesamt raueren Oberfläche der Reaktionsproben, sind in den obigen Abb.90-94 zunächst kaum Unterschiede zu erkennen. Bei näherer Betrachtung ist jedoch eine Modifikationen des Silberkatalysators nach Aktivierung/Reaktionszyklus erkennbar. Dies ist für die Proben HTIR-56 (Abb.95) oder HTIR-118 (Abb.96) dargestellt. Jeweils rechts davon befindet sich die zugehörige energiedispersive Röntgen-Analyse. Bei allen Proben, die sich in Reaktion befanden, sind deutlich anders geformte Partikel (AgCl) erkennbar. Als Chlorquelle wurden die kommerziell erhältlichen CF-Fensterflansche identifiziert, denn die CaF₂-Fenster sind mit einem chlorhaltigen Silberlot eingedichtet. Alle kinetischen Resultate der Edelstahlzelle waren daher hinfällig und für die H→D-Austausch-Experimente wurde stattdessen eine Quarzzelle mit Viton-gedichteten Fenstern eingesetzt. Durch REM-Kontrollexperimente wurde bestätigt, dass Ausbauproben, die in der Quarzzelle eingesetzt wurden, keine AgCl-Partikel mehr aufweisen. Der Austausch in der Quarzzelle verläuft tendenziell schneller, d.h. in den vorangegangenen Experimenten in der Edelstahlzelle wurde vermutlich die Ag-Oberfläche durch Verklumpung zu größeren AgCl-Kristallen verringert.

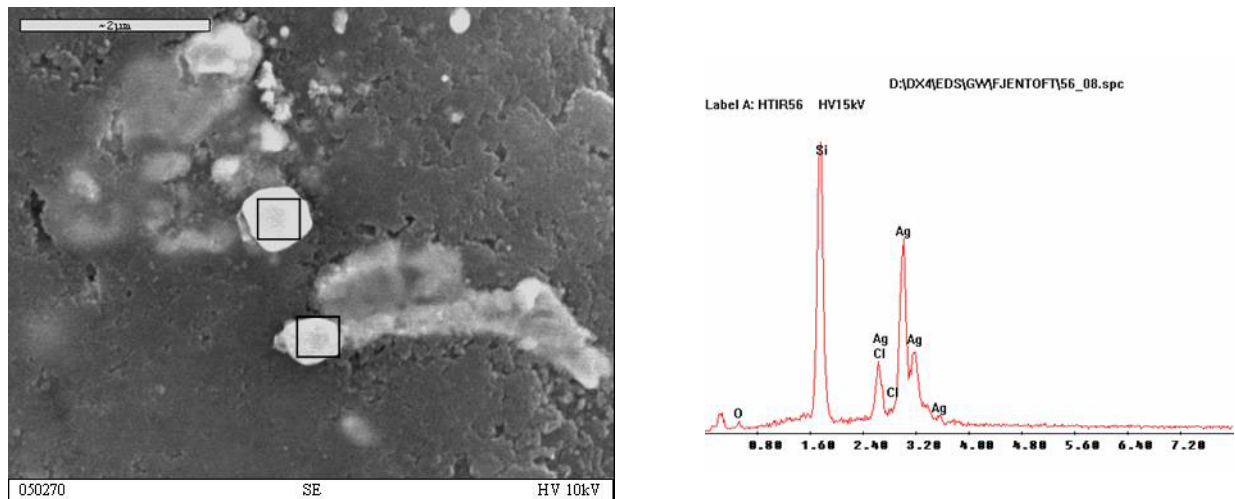


Abb.95 REM-Aufnahmen eines Presslings von 9Ag/SiO₂ (HTIR 56) nach Reaktionszyklus (links) und zugehörige energiedispersive Röntgen-Analyse (rechts).

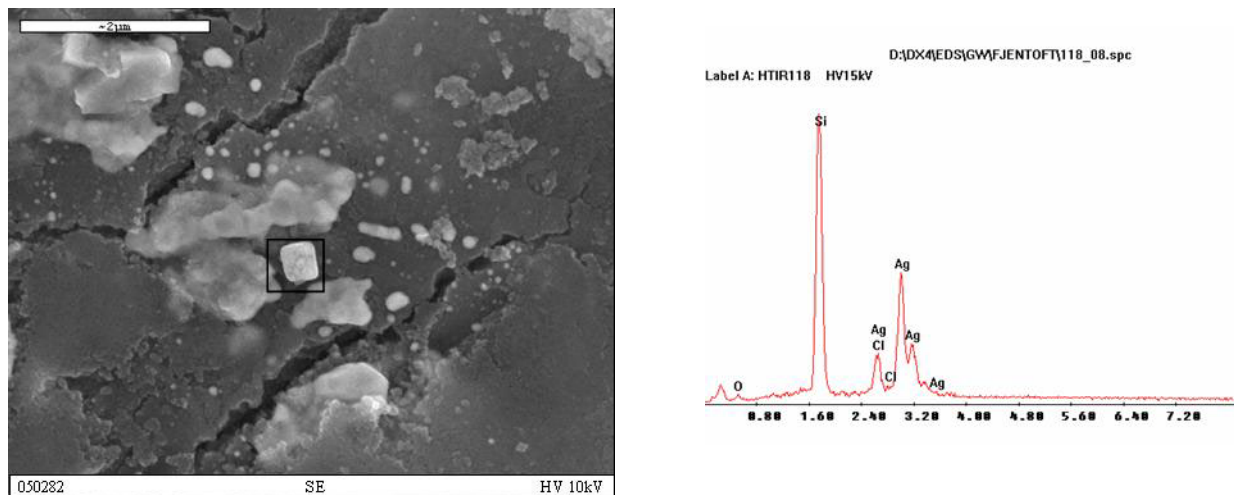


Abb.96 REM-Aufnahmen eines Presslings von 9Ag/SiO₂ (HTIR 118) nach Reaktionszyklus (links) und zugehörige energiedispersive Röntgen-Analyse (rechts).

5.4.5 Vergleich Ag/SiO₂-F und Ag/SiO₂-iw

Die im Folgenden zusammengestellten BSE-Aufnahmen (Abb.97) zeigen einen Vergleich der nach unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellten Silberkatalysatoren. Jeweils links sind die BSE-Abbildungen des nach der incipient wetness-Methode präparierten Katalysators 9Ag/SiO₂-iw (HTIR182) aufgeführt und zum Vergleich rechts davon die des nach einer Fällungsmethode präparierten Katalysators 9Ag/SiO₂-F (NaOH) (HTIR175). Beim direkten Vergleich der mittleren Abbildungen ist zu beachten, dass die linke BSE-Aufnahme (9Ag/SiO₂-iw) mit 1500-facher Vergrößerung gemacht worden ist, das entsprechende Bild auf

der rechten Seite (9Ag/SiO₂-F (NaOH)) nur mit 1000-facher Vergrößerung. Obgleich 9Ag/SiO₂-iw stärker vergrößert ist, erscheint die Oberfläche fein bedeckt gegenüber der Oberfläche von 9Ag/SiO₂-F (NaOH). Das Silber ist bei 9Ag/SiO₂-iw wesentlich besser verteilt als bei 9Ag/SiO₂-F (NaOH); die Partikel sind kleiner, sicher auch in den SiO₂-Poren.

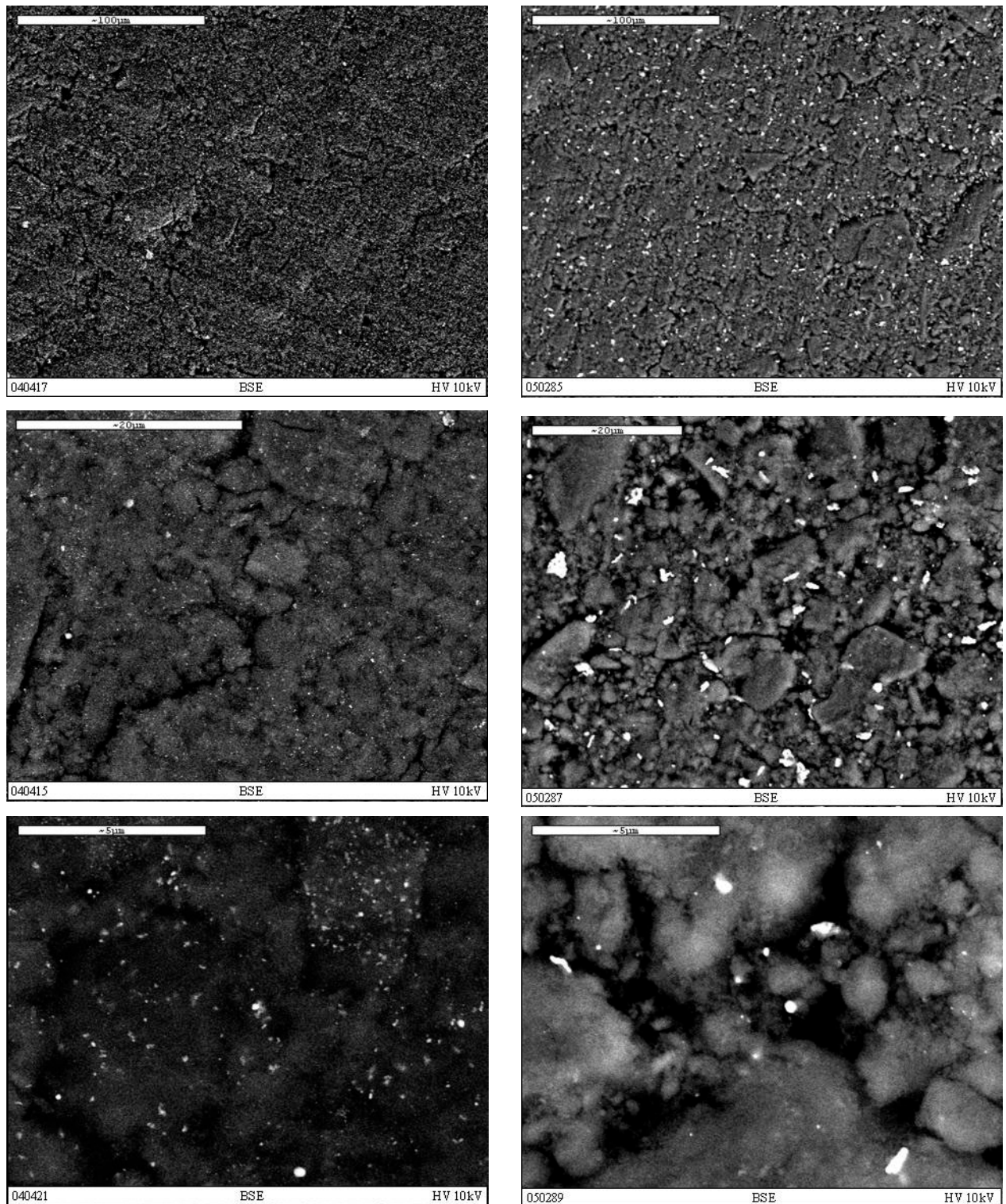


Abb.97 (6 REM-Aufnahmen) Vergleich der Ausbauproben von 9Ag/SiO₂-iw (links) und 9Ag/SiO₂-F (NaOH) (rechts)

5.4.6 Trägerfreies Silber

Die nachfolgende Abbildung zeigt die REM-Aufnahme eines trägerfreien Silberkatalysators. Dieser wurde in einer zur TAP-Messung identischen Prozedur (vgl. Abschnitt 5.2.3) durch Reduktion von Ag_2O hergestellt. Bei anderen Vorbehandlungsprozeduren kam es häufig zum Auftreten von Sinterprozessen; die Ausbauprobe entsprach dann einem harten und kompakten silbrigen Pellet. Dies war hier nicht der Fall, die Ausbauprobe hatte im Vergleich zum eingesetzten Ag_2O kaum an Volumen verloren, war hellgrau matt und besaß kreideähnliche, weiche Konsistenz. Die Probe war unter minimalem Kraftaufwand zerteilbar; die Bruchkanten ließen bereits optisch eine poröse Struktur erwarten. Die REM-Aufnahme Abb.98 ähnelt denen von selbsttragenden Silberschwämmen, die durch templatgestützte Synthese präpariert werden können. ^[589] Die Ausbauprobe nach der TAP-Vorbehandlungsprozedur kann in der Reibschale vorsichtig zermahlen werden; bei der Anwendung längerer Zerkleinerungszeiten in der Reibschale oder größeren Anpressdruckes

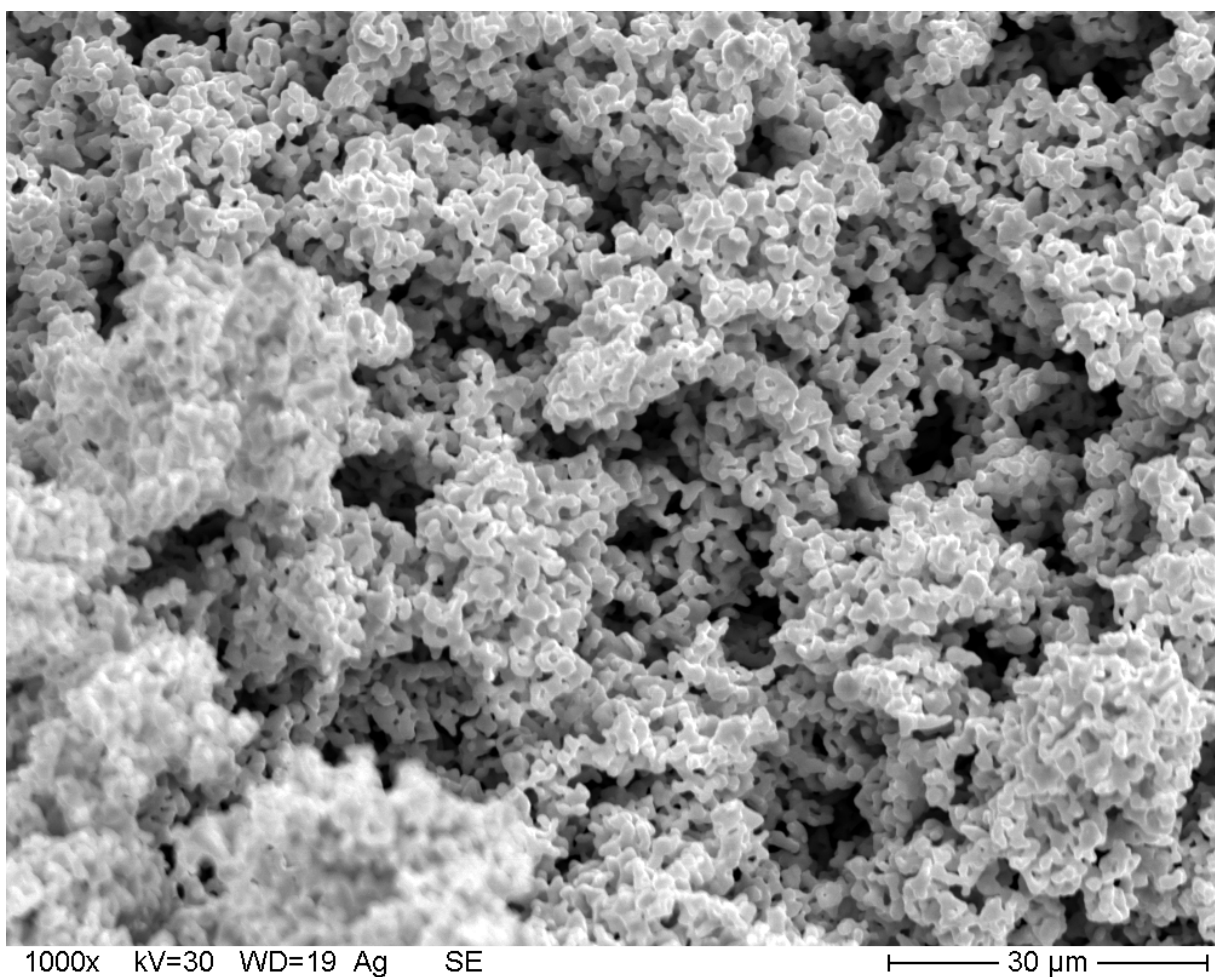


Abb.98 REM-Aufnahme eines trägerfreien Silberkatalysators

ergibt sich jedoch ein interessantes Phänomen. Entgegen der üblichen Erwartung der Zerkleinerung einer Substanz in einer Reibschale kommt es durch Agglomeration des matten, hellgrauen Materials zur Bildung größerer, harter silbriger Pellets.

5.5 TEM

In Erweiterung zu den durchgeführten REM-Experimenten wurde 9Ag/SiO₂-iw auch mittels TEM charakterisiert. Hierbei wurde unterschiedlich vorbehandeltes 9Ag/SiO₂-iw untersucht; einerseits erfolgte eine konventionelle Vorbehandlung des Katalysators, andererseits wurde eine Sauerstoffvorbehandlung (mit anschließender Reduktion) durchgeführt. Die beiden Vorbehandlungsprozeduren sind identisch zu den im DSC-Abschnitt (vgl. [5.1.3](#)) beschriebenen Vorbehandlungsschritten.

Genau wie im vorangegangenen REM-Teil der Arbeit wird im folgenden TEM-Abschnitt bewusst auf eine Trennung von Ergebnis- und Diskussionsteil verzichtet. Es ist zu beachten, dass die nachstehenden Ausführungen im Gegensatz zu den Ergebnissen von DSC, TAP und IR-Spektroskopie bereits wertende Aussagen enthalten können.

Die folgenden Aufnahmen wurden von 9Ag/SiO₂-iw bei 200.000-facher (Abb.99, Abb.100), 400.000-facher ([Abb.101](#), [Abb.102](#)) und 10⁶-facher ([Abb.103](#), [Abb.104](#)) Vergrößerung gemacht. Man erkennt eine Vielzahl von Partikeln mit Durchmesser im Bereich 2-5 nm, daneben existieren jedoch auch größere Partikel. Bereits im REM-Teil ergab sich bei geringerer Vergrößerung für 9Ag/SiO₂-iw eine feine Verteilung der Silberpartikel, Abb.99 und Abb.100 deuten ebenfalls auf eine gleichmäßige Verteilung bei 9Ag/SiO₂-iw hin. Eine frühere Charge dieses Katalysators wurde bereits mittels TEM charakterisiert, die dort gefundene Partikelgrößenverteilung ^[19] stimmt gut mit den in Abb.99 und Abb.100 erkennbaren Partikelgrößen überein. Beim Vergleich dieser TEM-Aufnahmen von 9Ag/SiO₂-iw nach konventioneller mit denen nach Sauerstoffvorbehandlung ([Abb.105](#) und [Abb.106](#)) sind nur marginale Unterschiede erkennbar. In Abb.99 und Abb.100 scheint, qualitativ betrachtet, eine geringfügig feinere Verteilung der Silberpartikel vorzuliegen. Für eine umfassende statistische Auswertung standen nicht genügend TEM-Aufnahmen zur Verfügung. Es ist jedoch auch zu beachten, dass die TEM-Vorbehandlung (Suspendieren in Methanol im Ultraschallbad, Kontakt mit Umgebungsatmosphäre etc.) ebenfalls einen Einfluss haben kann.

5.5.1 Ag/SiO₂-iw nach konventioneller Vorbehandlung

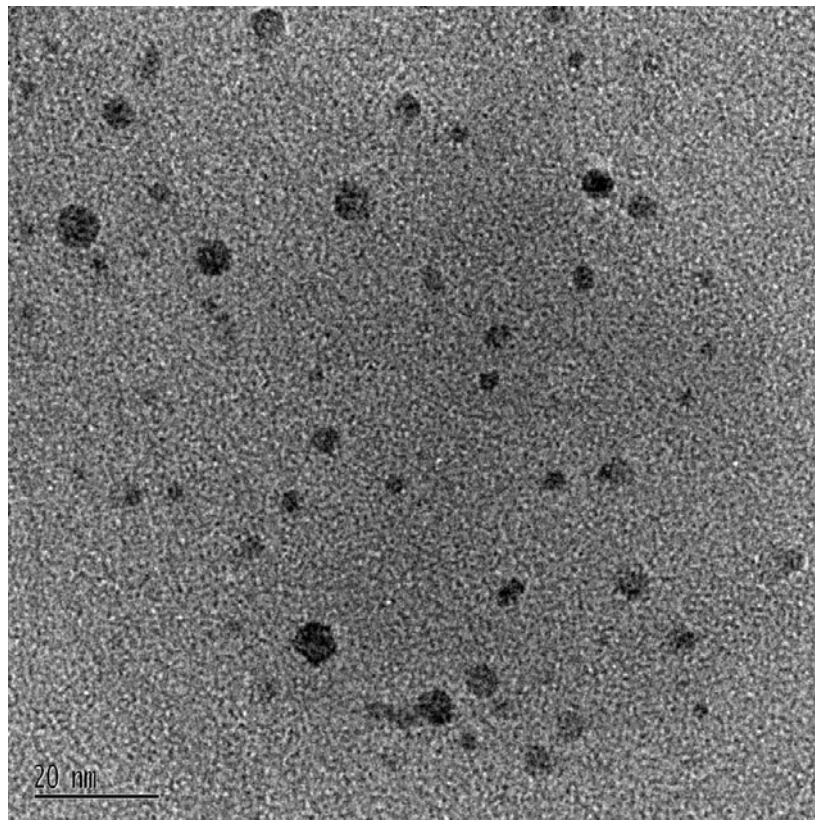


Abb.99 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 200.000-facher Vergrößerung.

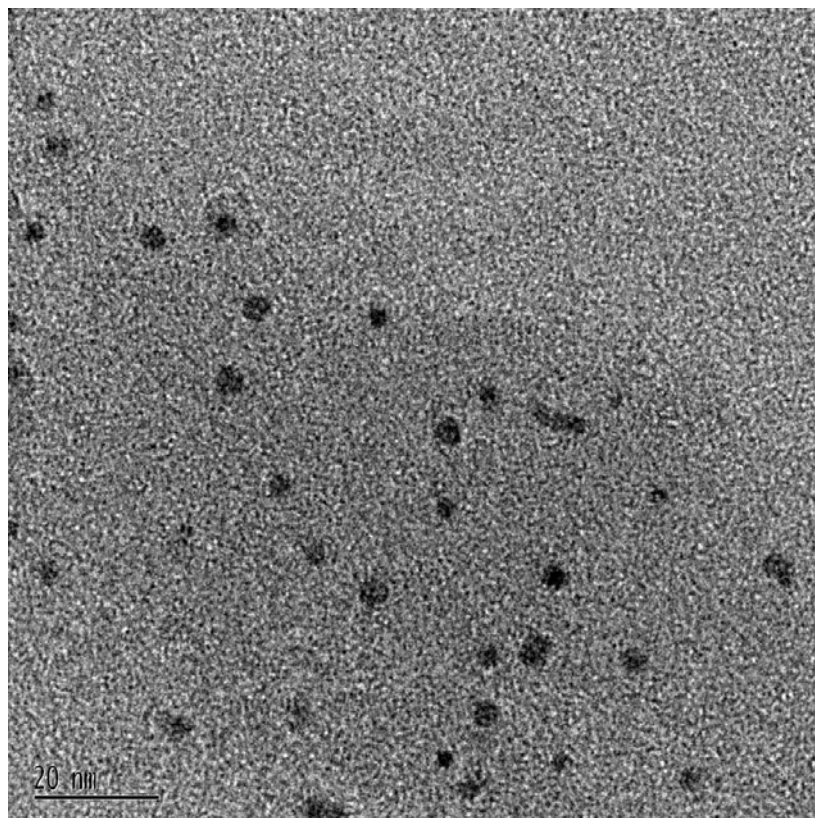


Abb.100 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 200.000-facher Vergrößerung.

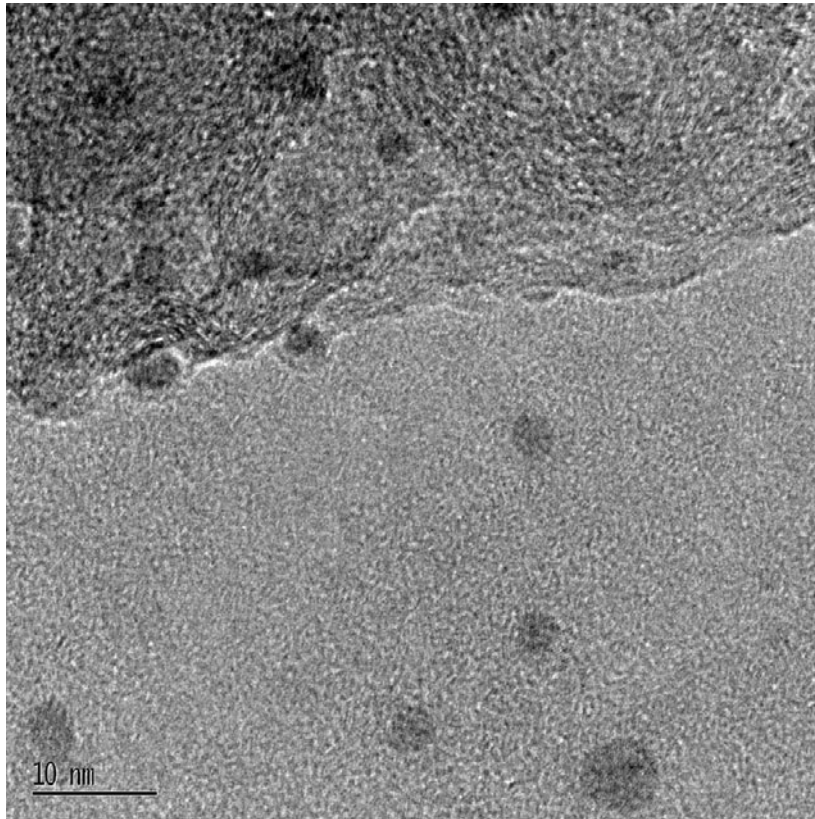


Abb.101 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 400.000-facher Vergrößerung.

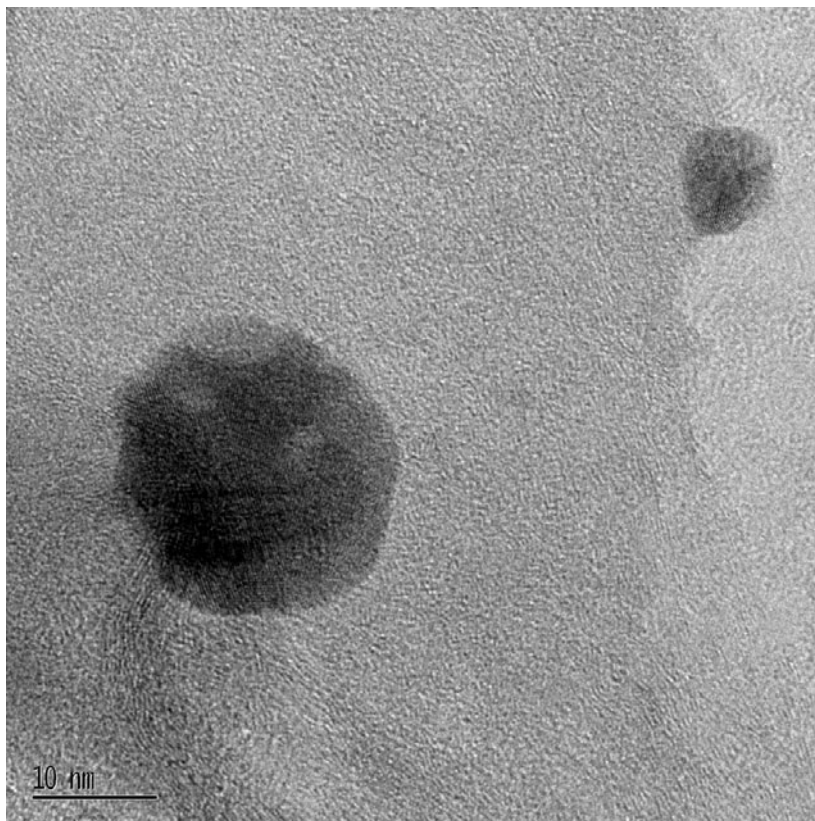


Abb.102 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 400.000-facher Vergrößerung.

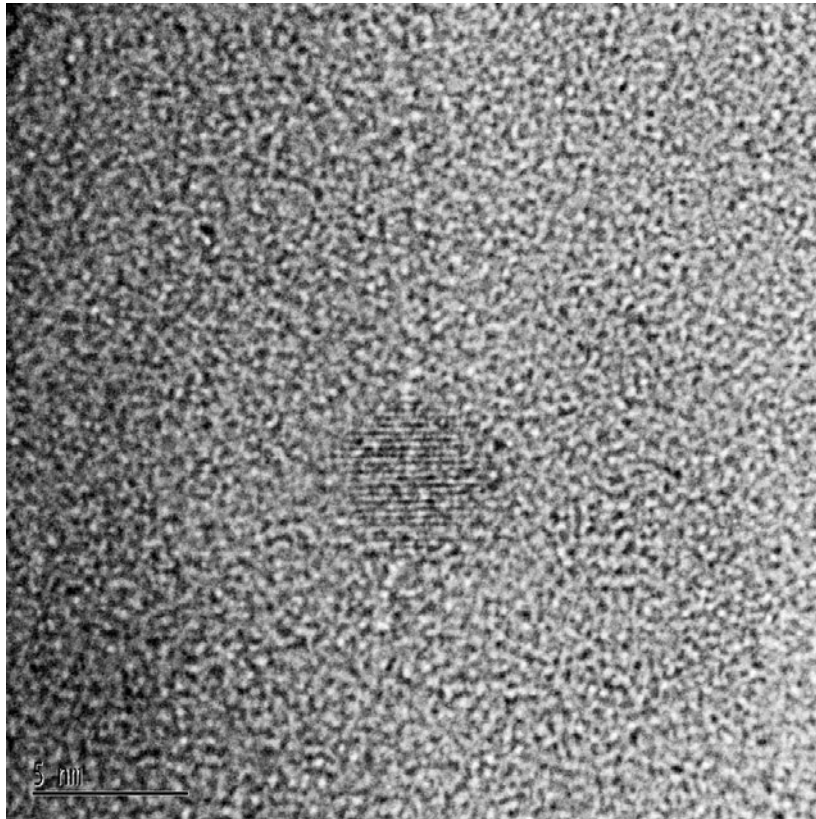


Abb.103 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 10⁶-facher Vergrößerung.

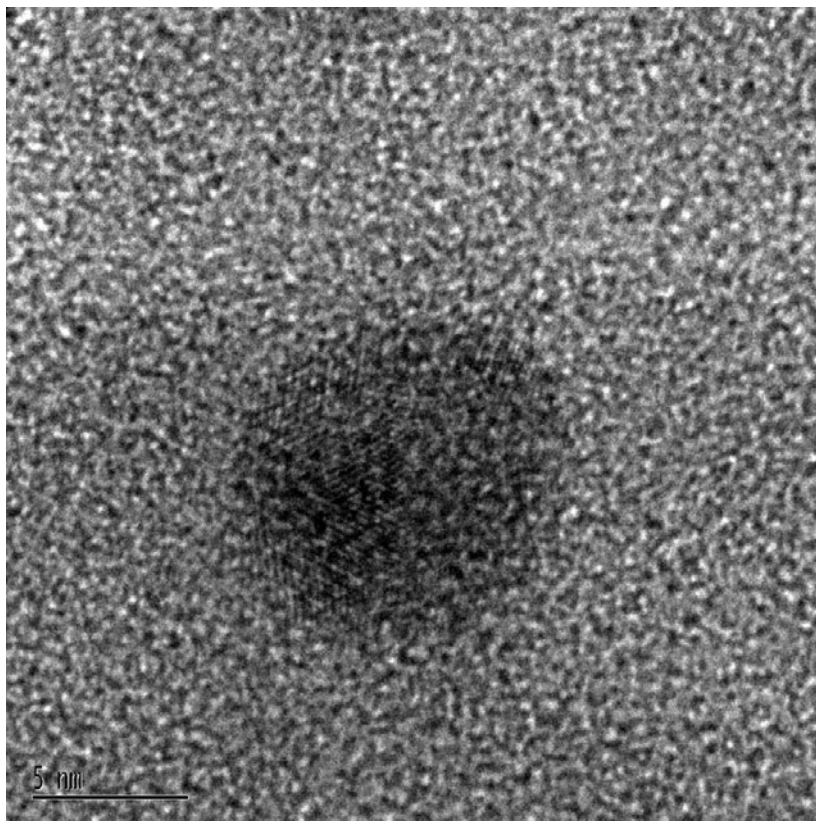


Abb.104 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 10⁶-facher Vergrößerung.

5.5.2 Ag/SiO₂-iw nach Sauerstoff-Vorbehandlung

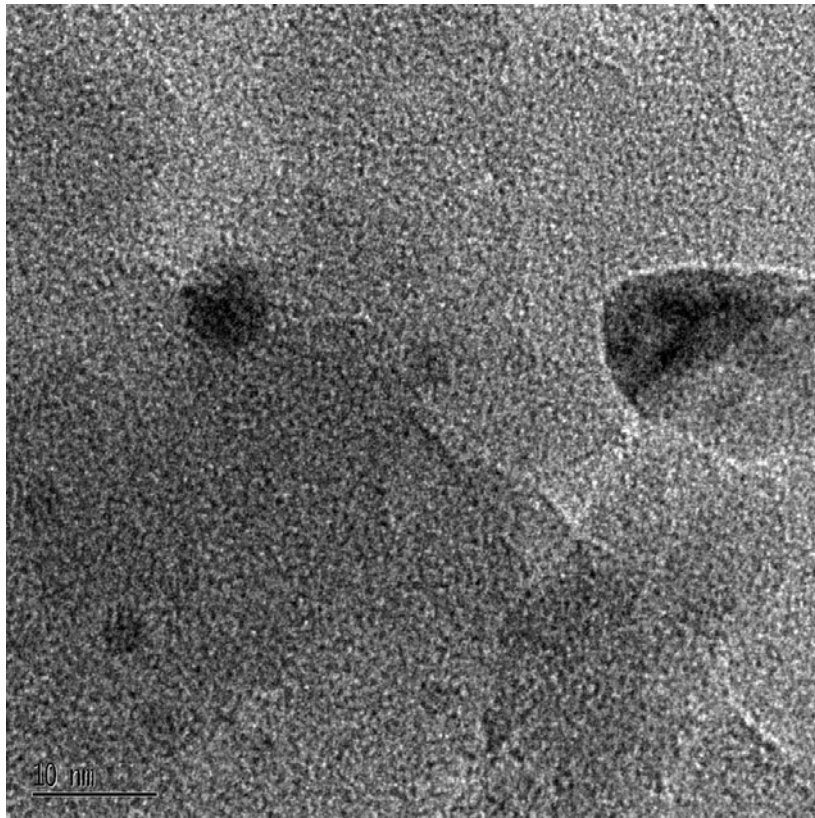


Abb.105 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 400.000-facher Vergrößerung.

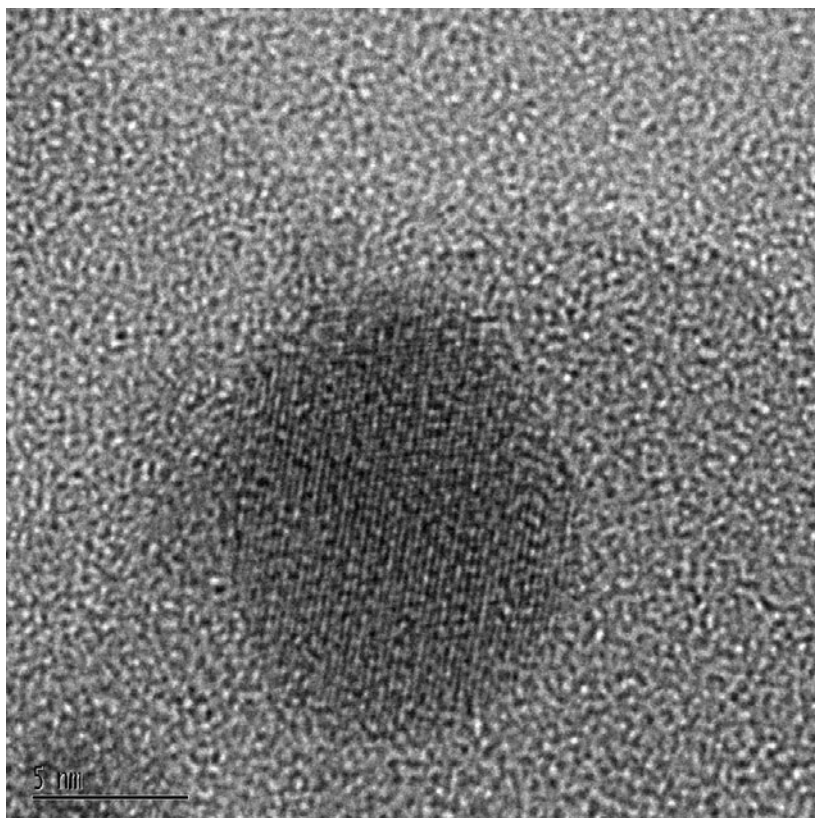


Abb.106 TEM-Aufnahme von 9Ag/SiO₂-iw bei 10⁶-facher Vergrößerung.

6 Interpretation der Ergebnisse

6.1 DSC

Bereits dem Stand der Wissenschaft und Technik (vgl. 2.5) kann entnommen werden, dass Wasserstoff mit Silber allenfalls sehr schwach wechselwirkt. Alle am DSC durchgeführten Messungen zeigen ebenfalls nur eine schwache Wechselwirkung von H_2 mit Ag/SiO_2 -iw bzw. Ag/SiO_2 -F (NaOH). Mit steigender Temperatur nimmt die Wechselwirkung dieser Katalysatoren mit Wasserstoff oberhalb von $100^\circ C$ zu, bleibt aber selbst bei $325^\circ C$ schwach gegenüber beispielsweise Pt/SiO_2 . Trotz der verschwindend geringen Menge an irreversibel adsorbierbarem Wasserstoff an Ag/SiO_2 , verglichen mit vorgenanntem Platinkatalysator, kann die schwache Wechselwirkung reproduzierbar an verschiedenen Ag/SiO_2 -Katalysatoren nachgewiesen werden. Im Falle von SiO_2 konnte in Referenzversuchen selbst bei $325^\circ C$ keine Wechselwirkung festgestellt werden. Die verstärkte Wechselwirkung mit H_2 mit steigender Temperatur deutet genau wie der $H \rightarrow D$ -Austausch (Tabelle 5) auf einen aktivierten Prozess hin. Die Zunahme der Wechselwirkung mit H_2 (DSC) in Gegenwart von Silberpartikeln auf SiO_2 steht ebenfalls im Einklang mit den vorgenannten IR-spektroskopischen Messungen.

Aus katalytischen Experimenten gab es Hinweise auf einen Einfluss einer O_2 -Behandlung der eingesetzten Silberkatalysatoren auf Umsatz und Selektivität. [1,20,235] Im Falle der daraufhin durchgeführten DSC-Experimente wurde der Katalysator nach der O_2 -PV gründlich reduziert, um eine Verfälschung der während der H_2 -Pulse detektierten Wärmemengen durch Überlagerung von Adsorption und Reduktion zu vermeiden. Während des Pulsexperiments selbst sind am MS keine H_2O -Peaks erkennbar. Dies belegt, dass keine Beeinflussung der gemessenen Adsorptions- durch Reduktionswärmen erfolgt. Dennoch werden nach O_2 -Vorbehandlung an $10Ag/SiO_2$ -imp und $9Ag/SiO_2$ -iw im Vergleich zur konventionellen Vorbehandlung um etwa 45 % höhere Wärmemengen gemessen. Im Falle von $9Ag/SiO_2$ -iw ist der Effekt noch etwas stärker ausgeprägt (ca. 50% erhöht); da hier die Präparation des Katalysators jedoch ausgehend von Silberlactat erfolgte, kann eine Überlagerung durch oxidative Reinigungsprozesse der Katalysatoroberfläche von Zersetzungsprodukten der Präparation nicht ausgeschlossen werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass auch $10Ag/SiO_2$ -imp einen ähnlich starken Effekt der O_2 -PV belegt und dieser Katalysator ausgehend von $AgNO_3$ präpariert wurde. Die erhöhten Wärmemengen können entweder durch mehr freiwerdende Wärme pro adsorbierter Wasserstoffspezies oder einer höheren Anzahl an adsorbierten Spezies verursacht werden. [3] Der Silberkatalysator hat sich durch die O_2 -Vorbehandlung derart verändert, dass selbst nach einer gründlichen Reduktion noch eine verstärkte Wechselwirkung mit H_2 festzustellen ist.

6.2 TAP

6.2.1 HD-Bildung

Aus den Daten der TAP-Experimente lässt sich anhand der Peakform der normierten Kurvenverläufe entscheiden, ob während des sequentiellen Pulsens von Wasserstoff und Deuterium HD durch Reaktion im TAP-Reaktor gebildet wird und in welchem Umfang. Zum Vergleich der Peakformen wurde in [Abb.48](#) und [Abb.49](#) auf das jeweilige Kurvenmaximum normiert, es ist zu beachten, dass dadurch bei der Referenzmessung an Quarz der Eindruck entstehen könnte, dass große Mengen an HD detektiert wurden. Dies ist nicht der Fall, wie der Vergleich der in den beiden vorgenannten Abbildungen ebenfalls aufgeführten nicht-normierten Kurvenverläufe zeigt. Auch in der Vergleichsmessung an Quarz sind zwar Spuren von HD nachweisbar, die detektierte Menge ist jedoch klein gegenüber der beim trägerfreien Silber festgestellten Menge. Bei der Referenzmessung an Quarz sind zusätzlich die Kurvenverläufe für D_2 und HD für alle Pulsintervalle im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Dies legt nahe, dass die detektierte HD-Menge nicht im TAP-Reaktor gebildet wurde und auch nicht durch eventuelle Verunreinigungen des verwendeten Deuteriums hervorgerufen wird. Durch Reaktion gebildetes HD würde retardiert erwartet (vgl. [Abb.49](#)), HD-Verunreinigungen sollten ein Maximum zwischen dem von H_2 und D_2 zeigen. Ein identischer Verlauf der HD- und D_2 -Antwortsignale bei den Quarz-Messungen wäre z.B. durch Reaktion am Filament des MS erklärbar. Da der Verlauf der auf das Maximum normierten Kurven im Falle von Quarz für alle Pulsabstände identisch ist, wäre es auch denkbar, dass anstelle von HD eine Deuteriumschulter beobachtet wird (schlechtere Auflösung des QMS bei kleineren Massen).

Neben der größeren gebildeten HD-Menge verglichen mit Quarz wird bei den Messungen an trägerfreiem Silber eine abweichende Peakform von HD festgestellt (retardiert). Da in den Experimenten an Quarz im gleichen Reaktor nach identischer Vorbehandlung eine bestmögliche Vergleichbarkeit gegeben und während dieser Referenzmessungen kein derartiges Verhalten zu beobachten war, ist zu folgern, dass HD durch Reaktion am trägerfreien Silber gebildet worden ist. Die Bildung von HD wiederum belegt, dass der Silberkatalysator eine Wechselwirkung mit Wasserstoff zeigt, diesen in Teilen bis zum folgenden Deuteriumpuls speichern kann und ihn zu dissoziieren vermag. Nach der Dissoziation von D_2 kann durch die Rekombination eines Wasserstoff- und Deuteriumatoms an der Katalysatoroberfläche die Bildung eines HD-Moleküls erfolgen. Nach der Desorption gelangt dieses durch Diffusion zum QMS, wo es detektiert wird. Für trägerfreies Silber kann die Bildung von HD bei 400°C nachgewiesen werden. Nach konventioneller Vorbehandlung

sind die Abweichungen des HD-Verlaufs von der D₂-Kurve für Pulsintervalle >1,0 s gering (Abb.50); es sollte mit zunehmenden Pulsabstand nur noch wenig HD gebildet werden.

Neben der Analyse der Peakform-Unterschiede der D₂- bzw. HD-Kurve wurde auch eine quantitative Auswertung durchgeführt. Aus der Integration der (nicht normierten) Kurven für HD und D₂ konnte unter Berücksichtigung von Kalibrierungsdaten das Verhältnis von HD und D₂ für die verschiedenen Pulsintervalle bestimmt werden, die in der Referenzmessung von Quarz detektierten HD-Spuren wurden berücksichtigt. Die daraus resultierende Abb.52 belegt die zuvor dargestellten Ergebnisse der Peakform-Analyse quantitativ. Mit zunehmendem Pulsintervall verringert sich für trägerfreies Silber die Menge an gebildetem HD, dies kann durch die Rekombination von H-Atomen an der Silberoberfläche und anschließender Desorption der gebildeten H₂-Moleküle erklärt werden. Je mehr Zeit den adsorbierten Wasserstoffspezies nach dem H₂-Puls bis zum folgenden D₂-Puls bleibt, umso geringer wird ihre Oberflächenkonzentration beim Eintreffen der ersten D₂-Moleküle sein. Hieraus resultiert die Bildung geringerer Mengen an HD.

6.2.2 Einfluss einer O₂-Vorbehandlung

Beim Vergleich der Ergebnisse der TAP-Experimente für trägerfreies Silber erkennt man deutliche Unterschiede der Wirkung einer Sauerstoffvorbehandlung gegenüber einer konventionellen Aktivierung im Wasserstoffstrom. Nach der O₂-Behandlung des Katalysators wird mehr HD gebildet als dies nach der herkömmlichen Vorbehandlung der Fall ist. Wie bei den DSC-Experimenten (vgl. 5.1.3) wurde der Katalysator nach der Sauerstoffbehandlung erneut im Wasserstoffstrom reduziert. Vor Beginn der sequentiellen Pulsexperimente mit H₂/Ne (1:1) und D₂/Xe (1:1) wurde überprüft, dass keine H₂O-Bildung nach Wasserstoffpulsen erfolgt. Trotz eines nachfolgenden Reduktionsschrittes verstärkt sich beim sequentiellen Pulsexperiment an sauerstoffvorbehandeltem trägerfreiem Silber die Abweichung der Peakformen von HD und D₂ und ist bis zu Pulsintervallen von 4,0 s deutlich erkennbar (Abb.51). Auch bei den DSC-Experimenten bei Umgebungsdruck (vgl. 5.1.3) konnte nach der Reduktion des sauerstoffvorbehandelten Ag/SiO₂ keine Wasserbildung festgestellt werden und der Katalysator hatte sich während der Sauerstoffbehandlung so verändert, dass auch nach Reduktion dennoch höhere Adsorptionswärmen im Vergleich zur konventionellen Vorbehandlung des Ag/SiO₂ gemessen wurden. Wird Silber bei erhöhten Temperaturen in O₂ behandelt, so können sich verschiedene Oberflächen-, oberflächennahe und Volumen-Sauerstoffspezies bilden, welche die benachbarten Ag-Atome beeinflussen, und die Oberflächenrauheit kann sich durch Facettierung erhöhen. ^[460] Einer dieser Effekte könnte

die Aktivierung von H_2 an der Oberfläche begünstigen und dadurch auch bewirken, dass die Aktivität in der Acrolein-Hydrierung gesteigert wird. Sowohl im katalytischen Experiment^[20,235] als auch bei DSC-Messungen ist der Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung belegt. Die im DSC-Experiment bei Umgebungsdruck gefundene verstärkte Wechselwirkung mit H_2 nach O_2 -Behandlung wird durch die vorliegenden TAP-Ergebnisse auch im Niederdruckbereich bestätigt.

6.3 Infrarotspektroskopie

6.3.1 Gliederung der Diskussion

Im den folgenden Unterabschnitten wird zunächst die Interpretation der Ergebnisse der $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austauschexperimente und anschließend die Diskussion der Wechselwirkung der übrigen Edukte bzw. Produkte mit Ag/SiO_2 und SiO_2 erfolgen. Aufgrund der Vielzahl der zuzuordnenden Banden in den zahlreichen Experimenten soll die Diskussion hier zunächst aus Gründen der Übersichtlichkeit tabellarisch erfolgen. Dabei werden die Ergebnisse nach Adsorption/Desorption der betreffenden Substanz den entsprechenden Gasphasenspektren gegenübergestellt. Aufgeführt ist u.a. die Zuordnung der Bandenlagen in den Experimenten zur Adsorption von Propen (Tabelle 8), Aceton (Tabelle 9), Acrolein (Tabelle 10), Crotonaldehyd (Tabelle 11), 2-Methyl-2-pentenal (Tabelle 12), α -Ethylacrolein (Tabelle 13), Allylalkohol (Tabelle 14), Propanal (Tabelle 15), Butanal (Tabelle 16) sowie Ethanal (Tabelle 17). Zur besseren Einordnung der gefundenen Bandenlagen sind im Anhang Vergleichsdaten aus der Literatur zur Adsorption der betreffenden Substanz an unterschiedlichen Materialien ebenfalls tabellarisch aufgeführt. Referenzdaten liegen für Propen (Tabelle 26), Aceton (Tabelle 29), Acrolein (Tabelle 30), Crotonaldehyd (Tabelle 31), 2-Methyl-2-pentenal (Tabelle 28), sowie für Allylalkohol (Tabelle 32), Propanal (Tabelle 33), Butanal (Tabelle 34) und Ethanal (Tabelle 35) vor. Wie bereits im Ergebnisteil dokumentiert, können aliphatische Aldehyde von Ag/SiO_2 nicht ohne Reaktion desorbiert werden. Im Verlauf der Diskussion wird eine Aldolkondensationsreaktion als Ursache für dieses Verhalten belegt werden. Wie bereits gezeigt (vgl. Abb. 84), wurde während des Aufheizens wurde eine zusätzliche breite Bande um 1550 cm^{-1} beobachtet. Die Bandenlage ist typisch für ein Enolat, dies wäre im Einklang mit der beschriebenen Reaktion, allerdings wäre auch eine Carboxylatspezies denkbar. Im Anhang sind in der Literatur beschriebene Bandenlagen von Enolat- (vgl. 10.2.3) und Carboxylatspezies (vgl. 10.2.4) tabellarisch aufgelistet. Die ausführliche Diskussion Enolat vs. Carboxylat wird im Abschnitt 6.3.5.2 erfolgen. Auf Grund

der starken Wechselwirkung des Trägermaterials mit den eingesetzten Substanzen, sind im Anhang auch Referenzdaten der Literatur zum Träger selbst (Tabelle 43) und zu seiner bevorzugten Wechselwirkung mit dem Substrat über OH-Gruppen (Tabelle 42) aufgeführt. Durch diese Vorarbeiten soll die eigentliche Diskussion erleichtert werden. Darin werden dann die Unterschiede in der Adsorption und Desorption der verschiedenen Substanzen an Ag/SiO₂ und SiO₂ verdeutlicht und mit den Ergebnissen der anderen Autoren verglichen. Neben der Adsorption der Edukte spielt auch die Desorption der Produkte eine Rolle, letztere Experimente dokumentieren gar die deutlichsten Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ innerhalb dieser Arbeit.

6.3.2 Wechselwirkung mit Edukten

6.3.2.1 Wasserstoff - Transmissions-IR-Experimente

Die Experimente an verschiedenen SiO₂-Katalysatoren belegen den H→D-Austausch von Si-OH- zu Si-OD-Gruppen. Der Austausch erfolgt auch an reinem SiO₂, im Einklang mit Berichten aus der Literatur zum H→D-Austausch von Träger-OH-Gruppen an SiO₂ und Al₂O₃.^[446,447,448,449,450] Die Bildung von OD-Gruppen belegt die Dissoziation von Deuteriummolekülen, gleiches gilt beim Rücktausch der OD- zu OH-Gruppen für Wasserstoffmoleküle. In Gegenwart von Metallpartikeln auf SiO₂ verläuft der Austausch zu OD-Gruppen schneller, experimentell wurde eine Beschleunigung der Austauschraten in der Reihenfolge SiO₂ < Ag/SiO₂ << Pt/SiO₂ gefunden. Die für 9Ag/SiO₂-iw durch temperaturabhängige Messungen im Bereich von 40°C-120°C bestimmten Werte der Anfangssteigung der A_{OD}-Kurve lassen zwei verschiedene Aktivierungsenergien erwarten (Abb.56). Im Bereich von 40°C-70°C ergibt sich eine Aktivierungsenergie im Bereich 30-35 kJ/mol, oberhalb von 70°C flacht die Steigung von ln(k') vs. T⁻¹ deutlich ab, die bestimmten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von nur 10 kJ/mol. Es ist anzunehmen, dass eine Stofftransportlimitierung Ursache für dieses Verhalten ist. Auch der bestimmte Wert von 30-35 kJ/mol bei tieferen Temperaturen erscheint gering, wenngleich Martin und Duprez für SiO₂ Aktivierungsenergien für den H₂-D₂-Austausch von 30 kJ/mol angeben.^[445] Auch bei diesen Untersuchungen wurde eine Beschleunigung des H₂-D₂-Austauschs in Gegenwart eines Metalls (Rhodium) auf verschiedenen Trägermaterialien gefunden. In diesen Systemen wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bis 75°C der Übergang von aktiven Spezies auf das Trägermaterial angesehen, oberhalb von 75°C hingegen die Oberflächendiffusion. Für Temperaturen oberhalb von 75°C wird eine

Aktivierungsenergie des $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Austauschs von etwa 8 kJ/mol angegeben. ^[445] Sowohl der Temperaturbereich des Wechsels zu dieser Aktivierungsenergie, als auch der Wert selbst stimmen sehr gut mit den experimentellen Befunden an Ag/SiO₂-iw (Abb.56) überein.

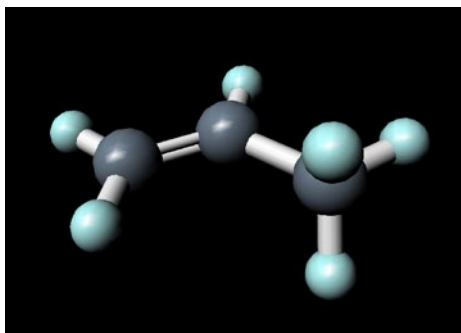
Obgleich Kurvenanpassungen der experimentellen Kurven durchgeführt wurden, war es nicht möglich die erhaltenen Parameter physikalisch zu interpretieren. In Analogie zur Auftragung $\ln(k')$ vs. T^{-1} bleibt jedoch festzuhalten, dass für Ag/SiO₂ bei Temperaturen oberhalb von ca. 75°C Veränderungen eintreten. Der Fitparameter c nähert sich für höhere Temperaturen dem Wert von $c = 0,5$ an, für Pt/SiO₂ ist dies bereits bei 40°C der Fall. SiO₂ unterscheidet sich ebenfalls von Ag/SiO₂ bzw. Pt/SiO₂ da im Falle des reinen Trägermaterials selbst bei Temperaturen von 120°C eine weitere Vereinfachung des allgemeinen Fitmodells durch $c = 1$ eintritt. Eine genauere kinetische Analyse ^[3] ergab, dass bei SiO₂ ($c = 1$) vermutlich eine dissoziative Langmuir-Adsorptionskinetik vorliegt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass zwei freie Oberflächenplätze nötig sind, um die beiden Fragmente des Moleküls nach der Dissoziation zu binden. Ein Mechanismus, bei dem ein D₂-Molekül direkt mit nur einer Träger-OH-Gruppe wechselwirkt, erscheint dagegen nicht wahrscheinlich. ^[3]

Im Vergleich zu den Experimenten mit Edelstahlmesszelle, bei der nach der Reaktion durch REM AgCl-Bildung festgestellt wurde, wird für die zuvor diskutierten Experimente mit Quarz-Reaktionszelle ein deutlich beschleunigter H→D-Austausch festgestellt. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Vermeidung der AgCl-Bildung und die dadurch in größerer Anzahl vorliegenden aktiven Silberpartikel.

Obgleich SiO₂ in der Hydrierung von Acrolein keinerlei Aktivität aufweist und die Dissoziation von D₂ an SiO₂ daher scheinbar wenig relevant ist, besitzt die beschleunigte Bildung von OD-Gruppen bei Metall/SiO₂ eine Indikatorfunktion für die Metall/Träger-Wechselwirkung. Es ist zu beachten, dass der Austausch von Träger-OH-Gruppen nicht zwangsläufig mit einer katalytischen Aktivität der Trägeroberfläche gekoppelt sein muss. So findet ein Austausch von OH-Gruppen an SiO₂ durch Deuterium bei 100°C leicht statt; die Oberfläche wird allerdings erst oberhalb von 400°C für verschiedene Reaktionen katalytisch aktiv. ^[590] Im Gegensatz dazu induziert atomarer Wasserstoff auf SiO₂ jedoch die gleichen katalytischen Eigenschaften wie der Spillover von Wasserstoff. ^[590] Im Falle von Ag/SiO₂ wird daher diskutiert, dass ein Spillover aktivierter Wasserstoffspezies vom Silberpartikel auf den Träger mit anschließender Oberflächendistribution erfolgt. Es wird vermutet, dass eine radiale Reaktionsfront vom Silber ausgeht und ein zweidimensionaler Diffusionsprozess vorliegt. ^[3] Im Gegensatz zum inerten SiO₂ allein wäre so bei Ag/SiO₂ das Ablaufen einer Hydrierreaktion auch an der Trägeroberfläche denkbar. ^[3]

6.3.2.2 C=C vs. C=O – DRIFTS-Experimente

Propen-Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂



3D*

Tabelle 8 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Propen-Atmosphäre

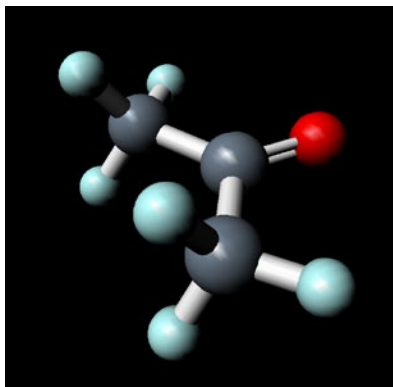
	[591,592,593]#	DRIFTS_93, DRIFTS_94	DRIFTS_81, DRIFTS_82
	Propen(g)	9Ag/SiO ₂ -iw unter Propen 50-200°C***	SiO ₂ unter Propen 50-200°C***
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{as}(=CH_2)$	3091	3080	3080
$\nu(=CH-)$	3017*	3024	3019
$\nu_s(=CH_2)$	2991	2991	2990
$\nu_{as}(CH_3)$	2973	2973	2971
$\nu_{as}(CH_3)$	2953	2953(ig)	2953(ig)
$\nu_s(CH_3)$	2932	2932	2931
$2\delta_{as}(CH_3)$	2892	2898	2898
$2\delta_{as}(CH_3)$	2868	2866	2866
$2\omega(CH_2-)$	1829	-	-
$\nu(C=C)$	1653	1652(ig)	1652(ig)
	-	1610?	1611?
	-	1510?	1510?
$\delta_{as}(CH_3)$	1458	1475(ig)	1475(ig)
$\delta_{as}(CH_3)$	1442	1444(ig)	1444(ig)
$\delta(CH_2=)$	1414**	-	-
$\delta_s(CH_3)$	1378	1396(ig)	1396(ig)
$\delta(-CH=)$	1298	-	-
$\rho(CH_2=)$	1170, 1177	-	-
$\rho(CH_3)$	1045	-	-
$\tau(CH_2=)$	990	991(ig)	991(ig)
$\omega(CH_2)$	912	913(ig)	913(ig)

vgl. auch Ref. [204,594-604]

* theoretischer Wert

** Propen(l)

*** Zuordnung bei 50°C, mit steigender Temperatur starker Rückgang der Bandenintensitäten
(ig) inverse Gasphasenbande 3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>



3D*

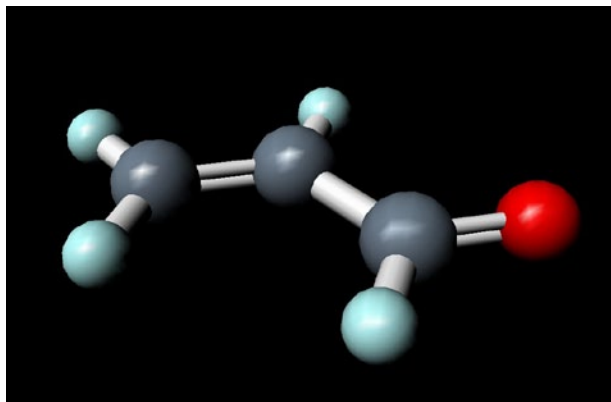
Tabelle 9 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Aceton-Atmosphäre

	[605,606,607] #	DRIFTS_95	DRIFTS_84-87
		9Ag/SiO ₂ -iw	SiO ₂
	Aceton(g)	unter Aceton 50-250°C*	unter Aceton 50-250°C*
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3019	3014	3014
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2972	2973	2973
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2937	2931	2931
$\nu(\text{C=O})$	1731		
$\nu(\text{C=O}), \text{:HOSi}$		1700	1700
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1454	-	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1435	-	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1410	-	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1363	1363(ig)	1363(ig)
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$	1215	1215(ig)	1215(ig)
$\omega(\text{CH}_3)$	1090	1090(ig)	1090(ig)

vgl. auch Ref. [\[512,608-614\]](#)

* Zuordnung bei 50°C, mit steigender Temperatur starker Rückgang der Bandenintensitäten
(ig) inverse Gasphasenbande

3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>



<http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

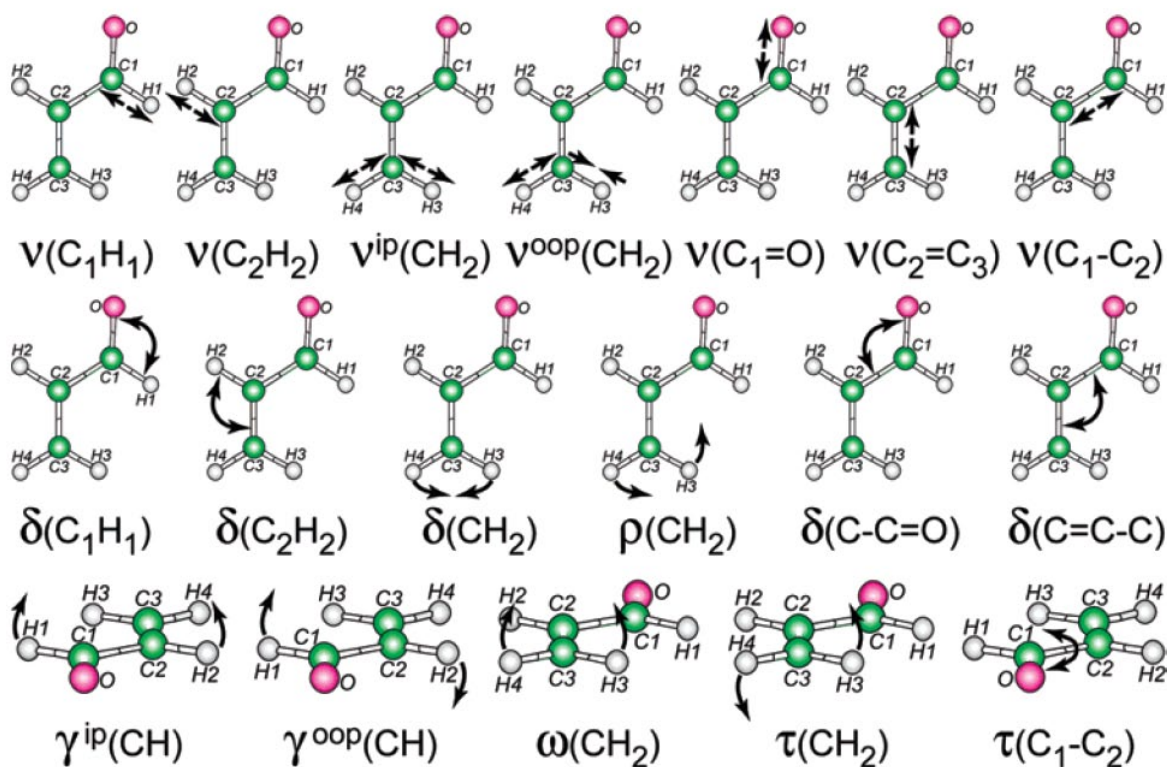


Abb.107 Entnommen aus Ref. ^[55]; Schematische Darstellung der Schwingungsmoden des Acrolein-Moleküls; zur Verdeutlichung der Abkürzungen in der folgenden Zuordnungstabelle.

Tabelle 10 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Acroleinatmosphäre

	[55,615]#	DRIFTS_126-127, _237-238	DRIFTS_126, _237	DRIFTS_127, _238
		SiO ₂ (l.a.), 9Ag/SiO ₂ -F(NaOH), 9Ag/SiO ₂ -iw	SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -F(NaOH) 9Ag/SiO ₂ -iw
	trans- Acrolein(g)	unter Acrolein, X ₂ * (100°C)	nach Desorption in X ₂ *"" (100°C), bzw. Aufheizen	nach Desorption in X ₂ *"" (100°C) bzw. Aufheizen
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu^{\text{oop}}(\text{CH}_2)$	3103	3106	-	3098
$\nu^{\text{ip}}(\text{CH}_2)$	3069	3069	-	-
		3042	-	-
$\nu(\text{C}_2\text{H}_2)$	2998	3002	-	-
$\nu(\text{C}_1=\text{O}) + \nu(\text{C}_1-\text{C}_2)?^{**}$		2860	2865(H ₂)""	2862
$2\delta(\text{CH}_2)$ ips? ^{**}		2831	2835(H ₂)""	2831
$\nu(\text{C}_1\text{H}_1)$	2800	-	-	-
$\delta(\text{C}_1\text{H}_1) + \delta(\text{CH}_2)$ ips? ^{**}		2772	2775(H ₂)""	2750
$2\delta(\text{C}_1\text{H}_1) / \nu(\text{C}_1=\text{O}) +$ $\gamma^{\text{ip}}(\text{CH})$ oopt? ^{**}		2710	-	-
$\nu(\text{C}_1=\text{O})$	1724	1724(ig)	-	-
$\nu(\text{C}_1=\text{O})$, nur C=C- koord.?			-	1722
$\nu(\text{C}_1=\text{O})$, ::::HO?		1693	1686(H ₂)""	1693sh
$\nu(\text{C}_1=\text{O})$, ::::Ag?		-	-	1673
$\nu(\text{C}_2=\text{C}_3)$	1625	1620?	-	1631?, 1602
$\delta(\text{CH}_2)$ ips	1420	1425	-	1429w
$\delta(\text{C}_1\text{H}_1)$	1360	1366	-	-
$\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$	1275	-	-	-
$\nu(\text{C}_1-\text{C}_2)$	1158	-	-	-
$\gamma^{\text{ip}}(\text{CH})$ oopt	993	-	-	-
$\gamma^{\text{oop}}(\text{CH})$ oopt	972	-	-	-
$\omega(\text{CH}_2)$ oopw	959	-	-	-
$\rho(\text{CH}_2)$ ipr	912	-	-	-
$\tau(\text{CH}_2)$ ooptw	593	-	-	-
$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	564	-	-	-
$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	324	-	-	-
$\tau(\text{C}_1-\text{C}_2)$	158	-	-	-

vgl. auch Ref. [53,69,81,83,605,616-631]

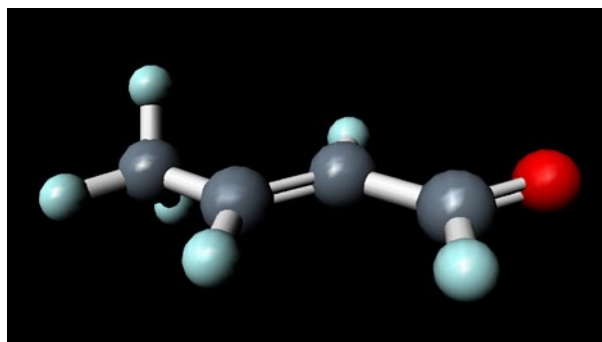
ip: in-phase; oop: out-of-phase; ips: in-plane scissor; ipr: in-plane rock;
oopt: out-of-plane torsion; oopw: out-of-plane wag; ooptw: out-of-plane twist* SiO₂ (l.a.), 9Ag/SiO₂-F(NaOH) -> H₂; SiO₂ (l.a.), 9Ag/SiO₂-iw -> N₂"" Desorptionszeit: 1.5 h in H₂ bzw. 2 h in N₂

** Ref. [619], Acrolein(sol)

(ig) inverse Gasphasenbande

w geringe Intensität sh Schulter

Crotonaldehyd-Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



3D*

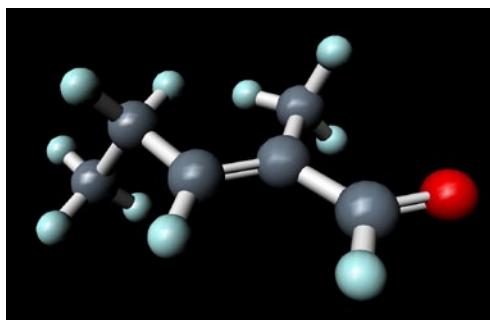
Tabelle 11 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Crotonaldehydatmosphäre

	[619,632,633,634]#	DRIFTS_257-258	DRIFTS_257	DRIFTS_258
		9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)	SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw
	trans-CA(g)	unter CA (120°C)	nach Desorption in N ₂ (2 h, 120°C)	nach Desorption in N ₂ (2 h, 120°C)
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{as}(C=C-H)$	3058	3047		3030
$\nu_s(C=C-H)$	2995	3006		
$\nu_{as}(CH_3)$	2963	2956		
$\nu_s(CH_3)$	2938	2929		
$2\delta(CH)_{ald}$	2805	2848		2830
$\nu(C-H)_{ald}$	2728	2756	2755	2750
$\nu(C=O)$	1720	1720(ig)		
$\nu(C=O)$, nur C=C- koord.?				1722w
$\nu(C=O)$, ::HO?		1683	1676w	1676*
$\nu(C=O)$, ::Ag?				1676*
$\nu(C=C)$	1649	1642		
		1625?		1610?
$\delta_{as}(CH_3)$	1455	1450		1450w
$\delta(CH)_{ald}$	1391	1397		1397w
$\delta_s(CH_3)$	(1375)l	1375		
$\delta_s(CH)_{vinyl}$	1304			
$\nu(C-C)$	1147			
$\nu(C-CH_3)$	1074			
$\rho(CH_3)$ / $\delta(CH=CH)$	973			

CA Crotonaldehyd
vgl. auch Ref. [81,621,635,636,637]
l liquid ald Aldehyd
(ig) inverse Gasphasenbande
w geringe Intensität
* mehrfach zugeordnet

3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

2-Methyl-2-pentenal-Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



3D*

Tabelle 12 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in 2-Methyl-2-pentenal-Atmosphäre

	[638]	[23,24,639]	NIST	DRIFTS _266	DRIFTS _266-267	DRIFTS _266	DRIFTS _267
					9Ag/SiO ₂ -iw; SiO ₂ (l.a.)	SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw
	MP(l)?	MP(sol) / MP(g)	MP(g)	MP(g), 120°C	unter MP, 120°C	nach 2 h Des. (N ₂), 120°C	nach 2 h Des. (N ₂), 120°C
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
2ν(C=O)*?			3398	3401			
ν _{as} (CH ₃)*			2978	2981	2980	2980w	2980
ν _s (CH ₃)*			2946	2947	2943	2943w	2943
2δ _{as} (CH ₃)*?			2896	2892	2887	2887w	2887
ν(CH) _{ald} * / 2δ*?			2810	2810	2840		2833
					2780		
ν(CH) _{ald} * / 2δ*?			2711	2708	2740	2740w	2740
ν(C=O), nur C=C-koord.?							1718w
ν(C=O)	1690	1693 / 1715	1709	1710			
ν(C=O), ::Ag?							1683
ν(C=O), ::HO?					1675	1675w	
ν(C=C)	1650	1645 / 1653	1644	1653	1640		
							1605?
							1555?
δ _{as} (CH ₃)*			1461	1463	1463		1458w
δ _s (CH ₃)* / δ(CH) _{ald} *			1398	1402	1411		
δ(CH) _{ald} * / δ _s (CH ₃)*			1367	1361	1362		
			1350	1351			
ν(C-C)*, ν(C-CH ₃)*			1306	1309			
			1216	1220			
ρ(CH ₃)*			1050	1050			

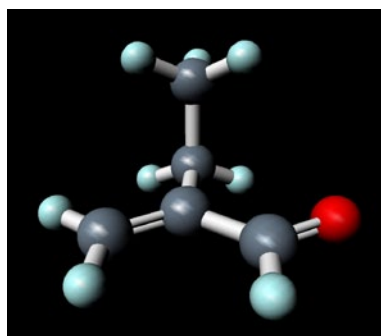
MP 2-Methyl-2-pentenal

* vermutliche Zuordnung, außer für ν(C=O) / ν(C=C) liegen keine Literaturdaten vor

w geringe Intensität

3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

α -Ethylacrolein-Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



3D*

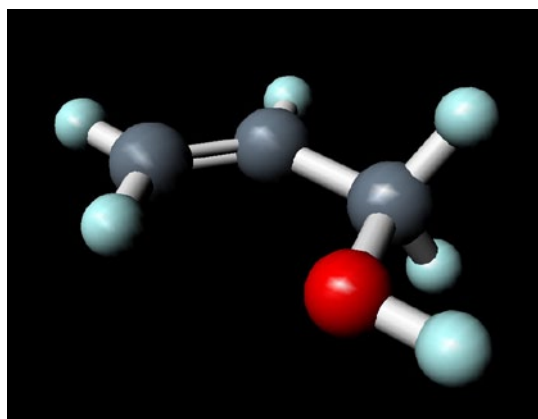
Tabelle 13 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in α -Ethylacrolein-Atmosphäre

	[621,629,632,640]	DRIFTS_277	DRIFTS_276/277	DRIFTS_277	DRIFTS_276
			9Ag/SiO ₂ -iw; SiO ₂ (l.a.)	SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw
	MA(g)	EA (g), 120°C	unter EA, 100°C	Nach 1,5 h Des. (N ₂), 100°C	Nach 1,5 h Des. (N ₂), 100°C
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
		3410			
$\nu_{as}(=CH_2)^*$	3096	3091	3097		
$\nu_s(=CH_2)^*$	2998-3007	2992	2992sh		
$\nu_{as}(CH_3)^*$	2971-2975	2978	2976		2974
$\nu_s(CH_3)^*$	2940	2944	2944		
$2\delta_{as}(CH_3)^*?$		2895	2886		
$\nu(CH)_{ald}^* / 2\delta^*?$	2820-2830	2807, 2775sh	2842		
			2786		
$\nu(CH)_{ald}^* / 2\delta^*?$	2730	2700	2733		
$\nu(C=O)$, nur C=C-koord.?					1717
$\nu(C=O)^*$	1717-1718	1716	1717(ig)		
$\nu(C=O)$, ::HO?			1683	1681w	1675
$\nu(C=C)^*$	1640-1648	1637	1629		
					1560w
$\delta_{as}(CH_3)^*$	1453	1462	1461		1462w
$\delta(CH_2)^*$	1425	1433	1438		
$\delta_s(CH_3)^*$	1387-1390	1393			
		1380			
$\delta(CH)_{ald}^*$	1360	1345	1342w		
$\nu(C-C)^*$, $\nu(C-CH_3)^*$	1310	1304			
$\rho(CH_3)^*$	1050	1075			

MA: Methacrolein EA: α -Ethylacrolein Des. Desorption koord. koordiniert
 * angegeben sind die Zuordnungen für MA; für EA sind keine Literaturdaten verfügbar
 w: geringe Intensität; br: breit; sh: Schulter (ig): inverse Gasphasenbande
 3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

6.3.3 Wechselwirkung mit Produkten

6.3.3.1 Allylkohol – Transmissions-IR-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



3D*

Tabelle 14 Bandenzuordnung der IR-Spektren in Allylkohol-Atmosphäre

	[593]#	VSIR2	VSIR3
	Allylkohol(g)	9Ag/SiO ₂ -iw	SiO ₂ (l.a.)
		31,5 mbar Allylkohol 50°C-200°C***	31,5 mbar Allylkohol 50°C-200°C***
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu(\text{OH})$	cis 3675 / gau 3650	**	**
$\nu_{\text{as}}(\text{=CH}_2)$	cis 3102 / gau 3093	3091	3092
$\nu_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$	2995	2990	2990
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2880	2887	2887
$\nu(\text{C=C})$	1654	1649	1649
$\delta(\text{CH}_2=)$	1428	1426	1426
$\delta(-\text{CH}=)$	1414	1410	1410
$\omega(-\text{CH}_2-)$	1372	1367	1366
$\delta(\text{OH})$	1321	*	*
$\tau(-\text{CH}_2-)$	1191	*	*
$\nu(\text{C-C})/\rho(\text{CH}_2=)$	1132	*	*
$\nu(\text{C-O})$	cis 1038 / gau 1110	*	*
$\tau(\text{CH}_2=)$	995	*	*
$\omega(\text{CH}_2=)$	cis 919 / gau 930	*	*

vgl. auch Ref. [627,630,631,641-644]

gau gauche

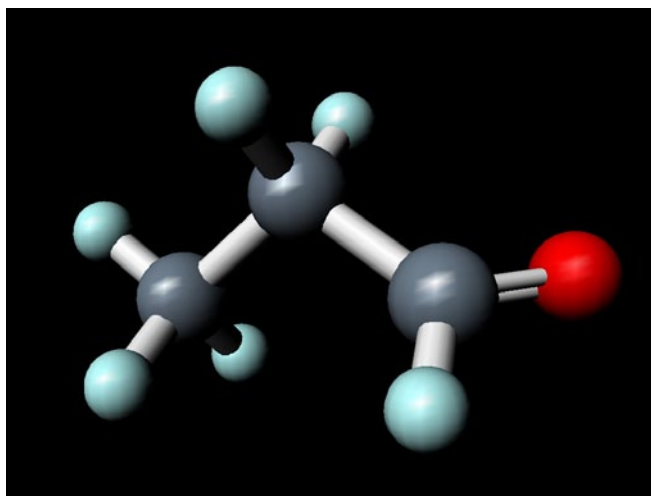
* kaum Transmission in diesem Bereich

** durch $\nu(\text{OH})$ von Träger-OH-Gruppen überlagert

*** Zuordnung bei 50°C, mit steigender Temperatur starker Rückgang der Bandenintensitäten

3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

6.3.3.2 Propanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



<http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

Tabelle 15 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Propanal-Atmosphäre

	[645]#	[645]#	DRIFTS_242, _245	DRIFTS_242, _245
	Propanal(g)	Propanal(l)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)
			nach Propanal- Adsorption bei 25°C	Aufheizen auf 180°C unter N ₂
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2999-2981	2979	2988	Rückgang d. Bande
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2966-2943	2942	2951	Rückgang d. Bande
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2914-2913	2901	2917	Rückgang d. Bande
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2905-2900	2883	2899	Rückgang d. Bande
$\nu(\text{CH})$; Fermi resonance $2\delta(\text{CH})$	2823-2810	2835	2850	Rückgang d. Bande
overtone $2\delta(\text{CH})$ + Fermi resonance $\nu(\text{CH})$	2720-2707	2736-2726	2750	Rückgang d. Bande
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1762-1746	1733		
$\nu(\text{C}=\text{O})$, ::HO?			1716	Rückgang d. Bande
$2\nu_s(\text{CCC})$	1693	1693		
$\nu(\text{C}=\text{O})$ von MPads***				1670***
$\nu(\text{C}=\text{C})$ von MPads***				1640***
Enolat-Spezies?*			1552*	Rückgang d. Bande*
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1477-1459	1461-1455	1465	Rückgang d. Bande
			1444ww*	Rückgang d. Bande*
$\delta(\text{CH}_2)$	1436-1406	1414	1414	Rückgang d. Bande
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1395-1387	1392	1396	Rückgang d. Bande
$\delta(\text{CH})$	1381	1377	1379*2*	Rückgang d. Bande
$\omega(\text{CH}_2)$ cis	1339	1340	1345	Rückgang d. Bande
$\delta(\text{OCC})$ cis + $\rho(\text{CH}_2)$	1332	1333		
$\omega(\text{CH}_2)$ gauche		1299	1298**	Rückgang d. Bande**
$\tau(\text{CH}_2)$	1261-1243	1251		

$\nu_s(\text{CCC})$ gauche	1140-1131	1140		
$\delta(\text{C-H})$	1127	1121		
$\rho(\text{CH}_3)$ cis	1106-1093	1093		
$\nu_{as}(\text{CCC})$ gauche	1009	1014		
$\nu_{as}(\text{CCC})$ cis		999		
$\rho(\text{CH}_3)$ gauche	916-898	911		
$\rho(\text{CH}_3)$ cis	892	899		
$\rho(\text{CH}_3)$ gauche		876		
$\nu_s(\text{CCC})$ cis	858-838	852		
$\delta(\text{OCC})$ cis	670	670		
$\rho(\text{CH}_2)$	661-648	662		
$\delta(\text{OCC})$ gauche	520-508	517		

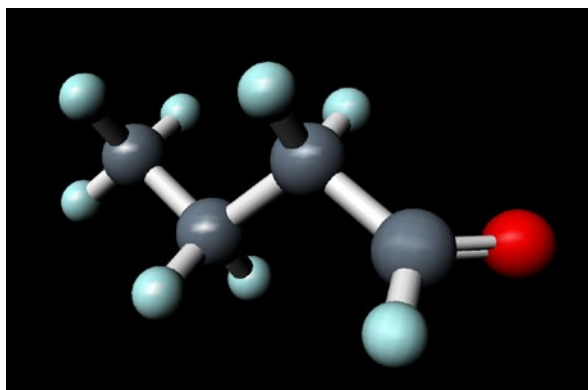
vgl. auch Ref. [\[499,500,605,609,630,635,646-654\]](#)

* nur 9Ag/SiO₂-iw ** nur SiO₂ (l.a.) *2* etwas intensiver bei 9Ag/SiO₂-iw

*** nur 9Ag/SiO₂-iw: Bandenentwicklung infolge einer Aldolkondensation, anschließend Desorption des gebildeten 2-Methyl-2-pentenals

MPads adsorbiertes 2-Methyl-2-pental ww: kaum erkennbare Schulter

6.3.3.3 Butanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



<http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

Tabelle 16 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Butanal-Atmosphäre

	[647,654,655]	DRIFTS_263, _264	DRIFTS_263, _264
	Butanal(l)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)
		unter Butanal bei 25°C	Aufheizen auf 180°C unter N ₂
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960-2983	2970	Rückgang der Bande
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) / \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2930-2943	2941	Rückgang der Bande
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) / \nu(\text{CH}_2)$	2879	2880	Rückgang der Bande
Fermi resonance 2 $\delta(\text{C-H})$	2813	2824	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C-H})_{\text{ald}}$	2728	2726	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C=O})$ Butanal(g)#	1746-1750	1746(ig)	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C=O})$	1728-1735		
$\nu(\text{C=O}), \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:HO?}$		1714	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C=O})$ von EHads##			1671**
$\nu(\text{C=C})$ von EHads##			1635**
		1555*	Rückgang der Bande
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1465	1465	Rückgang der Bande
$\delta(\text{C-H})$ (bend) / $\delta(\text{CH}_2)$	1449-1456		
$\delta(\text{CH}_3)$	1410	1412	Rückgang der Bande
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) / \omega(\text{CH})$	1383-1390	1392	Rückgang der Bande
$\omega(\text{CH}_2)$	1378	1382	Rückgang der Bande***
$\omega(\text{CH}_2)$	1360	1360	Rückgang der Bande
$\delta(\text{C-H})$ (bend) / $\tau(\text{CH}_2)$	1278-1284		
$\nu(\text{C-O})$	1150		
$\delta(\text{C-H})$ (bend)	1113		

Ref. [609,656,657]

Ref. [658]: 2-Ethylhexenal an CsAc/MCM-41, MCM-41: $\nu(\text{C=O})$ 1676-1677cm⁻¹; $\nu(\text{C=C})$ 1634-1636 cm⁻¹

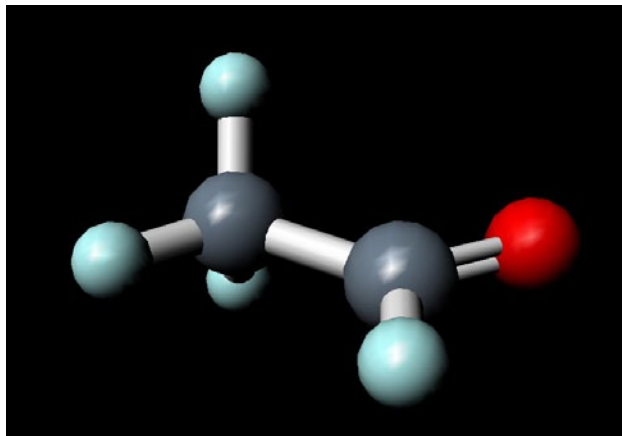
EHads adsorbiertes 2-Ethylhexenal; (ig) inverse Gasphasenbande

* nur 9Ag/SiO₂-iw

** nur 9Ag/SiO₂-iw: Bandenentwicklung infolge einer Aldolkondensation, anschließend Desorption des gebildeten 2-Ethylhexenals

*** Bei 25°C ist die schwache Bande um 1380 cm⁻¹ bei 9Ag/SiO₂-iw geringfügig intensiver

6.3.3.4 Ethanal – DRIFTS-Experimente an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)



3D*

Tabelle 17 Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren in Ethanal-Atmosphäre

	[605,659,660]#	DRIFTS_261,_262	DRIFTS_261,_262
	Ethanal(g)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)	9Ag/SiO ₂ -iw, SiO ₂ (l.a.)
		unter Ethanal, 25°C	Aufheizen auf 180°C unter N ₂
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3014	3008	Rückgang der Bande
$\nu(\text{CH}_3)$	2964,2968	2966	Rückgang der Bande
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2923	2923	Rückgang der Bande
$2\delta[\text{CH}(\text{O})] + \text{Fermi resonance } \nu(\text{CH})_{ald}$	2830,2809	2862,2832	Rückgang der Bande
$\nu(\text{CH})_{ald}; \text{Fermi resonance } 2\delta[\text{CH}(\text{O})]$	2716	2760	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1743	1750(ig)	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{ } \ddot{\text{O}}\text{:HO?}$		1718	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C}=\text{O})$ von CAads**			1675**
		1556br,w*	Rückgang der Bande
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1433	1430	Rückgang der Bande
$\delta[\text{CH}(\text{O})]$	1395	1398	Rückgang der Bande
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1352	1356	Rückgang der Bande
$\nu(\text{C}-\text{C}), \rho(\text{CH}_3)$	1114	1116(ig)	Rückgang der Bande
$\gamma(\text{CH}_3), \rho(\text{CH}_3)$	1107	1102(ig)	Rückgang der Bande

vgl. auch Ref. [496-498,594,608,609,633,635-637,650,651,653-655,661-664]

(ig) inverse Gasphasenbande br verbreitert w geringe Intensität

* nur 9Ag/SiO₂-iw, rascher Rückgang während des Aufheizens

** nur 9Ag/SiO₂-iw: Bandenentwicklung infolge einer Aldolkondensation, anschließend Desorption des gebildeten CAads

CAads adsorbierter Crotonaldehyd

3D* <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

6.3.4 Vergleich der Adsorption an Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.)

Nachfolgend sollen die resultierenden Adsorbatbanden an Ag/SiO₂ und SiO₂ (l.a.) verglichen werden, besonderes Augenmerk ist dabei auf die – teilweise intramolekular konkurrierenden – C=C- bzw. C=O-Doppelbindungen der Moleküle gerichtet. Um die Vielzahl der durchgeführten Experimente anschaulich präsentieren zu können wurde mit [Tabelle 18](#) eine tabellarische Darstellungsweise gewählt. Wie bereits zuvor erwähnt, ist es nicht möglich während der Adsorption der betreffenden Substanzen Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ festzustellen. Die Ursache für diesen Befund ist in der wesentlich höheren Oberfläche von SiO₂ gegenüber der Oberfläche der Silberpartikel zu suchen. Die Wechselwirkung mit dem Träger ist so stark, dass vorhandene Adsorbatbanden am Silber bzw. an der Silber/Träger-Grenzfläche von den starken Banden der Trägeradsorption verdeckt werden.

Für alle verwendeten Carbonylverbindungen wurden Bandenlagen festgestellt, die für über Wasserstoffbrückenbindungen mit Träger-OH-Gruppen wechselwirkende Carbonylgruppen typisch sind. Referenzdaten aus der Literatur sollen dies für Ethanal ([Tabelle 35](#)), Propanal ([Tabelle 33](#)), Butanal ([Tabelle 34](#)) sowie für Aceton ([Tabelle 29](#)), Acrolein ([Tabelle 30](#)), Crotonaldehyd ([Tabelle 31](#)) und 2-Methyl-2-pentenal ([Tabelle 28](#)) verdeutlichen. Weiterhin korrespondiert die Zunahme der Bandenintensität um 1675-1720 cm⁻¹ im Verlauf der Adsorption mit einem Rückgang der Bandenintensität von $\nu(\text{O-H})$ durch isolierte Silanolgruppen um 3740 cm⁻¹ und dem gleichzeitigen Entstehen einer breiten Bande („perturbed OH“) durch $\nu(\text{O-H})$ im Bereich 3100-3600 cm⁻¹. Man kann dies als Beleg der Beteiligung der Träger-OH-Gruppen an der Wechselwirkung mit dem Adsorptiv werten, ein derartiges Verhalten ist ebenfalls häufig in der Literatur dokumentiert ([Tabelle 42](#)). Vorgenannte Banden werden auf Grund ihres Ursprungs sowohl für Ag/SiO₂ als auch für SiO₂ verzeichnet.

Nur im Bereich der Desorption lassen sich Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ feststellen; während der Experimente wurde auf eine exakt gleiche Versuchsführung bei Ag/SiO₂ und SiO₂ geachtet. Im Falle von Acrolein sind bei 9Ag/SiO₂-iw bzw. 9Ag/SiO₂-F (NaOH) zusätzlich zur Wechselwirkung mit den Träger-OH-Gruppen reproduzierbar Banden um 1670 cm⁻¹ vorhanden. In keinem der Experimente wurde für SiO₂ bzw. SiO₂ (l.a.) eine Adsorbatbande durch Acrolein bei kleineren Wellenzahlen als 1680 cm⁻¹ festgestellt, unabhängig von der Intensität der Bande. Vergleichsdaten aus der Literatur zur Adsorption von Acrolein an Ag(111), Silberfilmen und polykristallinem Silber führen zu typischen Bandenlagen im Bereich 1670-1680 cm⁻¹. ^[69,665] Im Falle des Silberfilms wird eine

Tabelle 18 Bandenlagen von $\nu(\text{C=O})$ und $\nu(\text{C=C})$ verschiedener an Ag/SiO_2 und SiO_2 adsorbierter Spezies und Vergleichsdaten der gasförmigen Substrate.

	Pen	Ace	Acr	CA	MP	EA	AA	Pal	Eal	Bal
Gasphase										
$\nu(\text{C=O})$		1731	1724	1720	1710	1716		1750	1743	1748
$\nu(\text{C=C})$	1653		1625	1649	1653	1637	1654			
Adsorption										
<i>SiO₂</i>										
$\nu(\text{C=O}), \text{:HO}^*$		1700	1693	1683	1675	1683		1716	1718	1714
$\nu(\text{C=C})$	1611?		1620?	1642 1625?	1640	1629	1649			
<i>Ag/SiO₂</i>										
$\nu(\text{C=O}), \text{:HO}^*$		1700	1693	1683	1675	1683		1716	1718	1714
$\nu(\text{C=C})$	1610?		1620?	1642 1625?	1640	1629	1649			
Desorption										
<i>SiO₂</i>										
$\nu(\text{C=O}),$ $\text{C=C-koord.}^?$			-	-	-	-				
$\nu(\text{C=O}), \text{:HO}^*$			1686**	1676w	1675w	1681w				
$\nu(\text{C=C})$			-	-	-	-				
<i>Ag/SiO₂</i>										
$\nu(\text{C=O}),$ $\text{C=C-koord.}^?$			1722	1722w	1718w	1717				
$\nu(\text{C=O}), \text{:HO}^*$				1676***						
$\nu(\text{C=O}), \text{:Ag}^?$			1673	1676***	1683	1675				
$\nu(\text{C=C}),$ $\pi\text{-Komplex}^?$			1602	1610?	1605?					

Adsorption: bei Gegenwart von Substrat(g) Desorption: verbleibend nach 90-120 min Desorption
w geringe Intensität

* Träger-OH!

** nur unter H_2 bei kürzerer Desorptionszeit (1,5 h vs. 2h)

*** mehrfach zugeordnet

Pen Propen
Ace Aceton
Acr Acrolein
CA Crotonaldehyd
MP 2-Methyl-2-pentenal
EA α -Ethylacrolein
AA Allylalkohol
Pal Propanal
Eal Ethanal
Bal Butanal

Bande bei 1670 cm^{-1} über die Carbonylgruppe koordiniertem Acrolein zugeordnet, theoretische Rechnungen zur Wechselwirkung von Ag^+ -Zentren mit dem Carbonylsauerstoff des Acroleins führen zu einer Bandenlage von 1679 cm^{-1} .^[69] Die im Falle von Ag/SiO_2 gefundenen Banden legen somit nahe, dass der (bei SiO_2 abwesende) zusätzliche Adsorptionsplatz ein $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentrum ist, das mit der Carbonylgruppe des Acroleins wechselwirkt. Analoge Wechselwirkung mit Co^{n+} -Zentren in Co/SiO_2 bzw. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (1669 cm^{-1}) sind in der Literatur beschrieben worden,^[23,24] die Bandenlage ist typisch für die Wechselwirkung von Acrolein mit Lewis-aciden Zentren (Tabelle 30).

Im Falle der Desorption von 2-Methyl-2-pentenal ergeben sich ebenfalls Unterschiede zwischen Ag/SiO_2 und SiO_2 . Während nach der zweistündigen Desorption auf SiO_2 nur eine sehr schwache Bande um 1675 cm^{-1} verbleibt, wird unter identischen Bedingungen bei Ag/SiO_2 immer noch eine vergleichsweise intensive Bande um 1683 cm^{-1} beobachtet. Da eine derartige Bandenposition bei SiO_2 zu keinem Zeitpunkt des Experiments beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass die Bande durch eine mit Silber bzw. Silber/Träger-Grenzfläche wechselwirkende Spezies verursacht wird. Für Crotonaldehyd und α -Ethylacrolein verbleiben bei identischer Versuchsführung der Desorption stärkere Banden auf Ag/SiO_2 als auf SiO_2 . Da die Bandenlage jedoch mit der von SiO_2 übereinstimmt, kann hier eine Wechselwirkung mit dem Träger des Ag/SiO_2 nicht sicher ausgeschlossen werden.

Im Falle der Adsorption von Propen an Ag/SiO_2 bzw. SiO_2 wird die Auswertung durch das Auftreten inverser Gasphasenbanden (Typ III, vgl. 4.1.3.2) erschwert. Eine schwache Adsorption um 1610 cm^{-1} tritt sowohl für Ag/SiO_2 als auch SiO_2 auf, neben den vorhandenen Gasphasenartefakten erleichtert auch die Nähe der $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung von am Träger adsorbiertem Wasser (Tabelle 43) die Interpretation nicht. In der Literatur sind derartige Bandenlagen nach Propenadsorption dennoch nicht unüblich (Tabelle 26), eine sichere Zuordnung kann in diesem Fall jedoch nicht erfolgen.

Schwache Banden im Bereich $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ werden auch nach der Desorption von (substituiertem) Acrolein an Ag/SiO_2 gefunden, bei SiO_2 bleiben diese aus (Tabelle 18). Die Bandenposition ist typisch für die π -komplexierte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (Tabelle 30, Tabelle 31). Gleichzeitig tritt nach der Desorption bei Ag/SiO_2 eine Bande oberhalb von 1700 cm^{-1} auf, die Bandenposition entspricht etwa der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung der jeweiligen gasförmigen α,β -ungesättigten Verbindung. Mögliche DRIFTS-spezifische Gasphaseneinflüsse können nach mehr als 90-minütiger Desorption mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden; Ferner berichten auch Autoren mit IR-Transmissions-Aufbau^[38] von zusätzlichen Absorptionen oberhalb von 1700 cm^{-1} nach

Acrolein-Adsorption. Banden nahe der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung der Gasphase der betreffenden Substanz sind in dieser Arbeit nur bei Molekülen beobachtet worden, die zusätzlich auch eine C=C -Funktionalität besitzen. Sollten die Banden im Bereich $1600\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ und oberhalb von 1700 cm^{-1} durch eine gemeinsame Spezies verursacht werden und gekoppelt sein (auf Grund der geringen Bandenintensitäten kaum zu beurteilen), könnte dies darauf hindeuten, dass diese adsorbierte (substituierte) Acroleinspezies nur über die C=C -Doppelbindung wechselwirkt. Dies wäre eine Erklärung dafür, dass die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung annähernd der jeweiligen gasförmigen α,β -ungesättigten Verbindung entspricht.

Weiterhin ist auffällig, dass Substituenten einen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} bzw. im Bereich $1675\text{--}1693\text{ cm}^{-1}$ (Wechselwirkung über C=O) haben. Dies wird besonders am Rückgang der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} beim Übergang von Acrolein (Abb.62) zu Crotonaldehyd (Abb.64) bzw. 2-Methyl-2-pentenal (Abb.66) deutlich. Sollten die Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} durch $\nu(\text{C=O})$ einer nur C=C -koordinierten Spezies verursacht werden, wäre der Rückgang der Intensität bei substituierter C=C -Doppelbindung einleuchtend.

Die Bandenlage oberhalb von 1700 cm^{-1} stimmt daneben auch in etwa mit der Bandenposition der gesättigten Hydrierungsprodukte Propanal (bei Acrolein) und Butanal (bei Crotonaldehyd) überein. Da die Desorption jedoch in Stickstoff durchgeführt wurde und die Wasserstoff-Aufnahmefähigkeit des Ag/SiO_2 mehr als begrenzt ist (vgl. DSC, 5.1.1), scheint diese alternative Erklärung eher unwahrscheinlich. Weiterhin wird bei der Desorption von Acrolein in Wasserstoff keine verstärkte Intensität der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} beobachtet.

Es soll abschließend nicht unerwähnt bleiben, dass in der Literatur auch eine Polymerisation des Acroleins diskutiert wird, ^[666] wobei Bandenlagen von 1725 cm^{-1} beobachtet werden. Gegen diese Erklärung spricht einerseits, dass die Polymerisation auch an reinem SiO_2 beobachtet wurde, andererseits, dass dort die Bande bei 1725 cm^{-1} selbst im Vakuum bei 320°C nicht vollständig zu entfernen war. ^[666] Da α,β -ungesättigte Verbindungen jedoch sehr reaktive Substanzen sind, kann eine Polymerisation an der Katalysatoroberfläche nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Substitution der C=C -Doppelbindung könnte dann ebenfalls Einfluss auf die Polymerisationsneigung haben.

Neben den zuvor beschriebenen Unterschieden zwischen Ag/SiO_2 und SiO_2 im Bereich von $\nu(\text{C=O})$ und $\nu(\text{C=C})$ soll der nächste Abschnitt weiteren deutlichen Abweichungen in der Desorption verschiedener Moleküle von Ag/SiO_2 bzw. SiO_2 gewidmet werden.

6.3.5 Aldolkondensation

6.3.5.1 Hinweise auf das Vorliegen einer Aldolkondensationsreaktion

Nach der Adsorption von Propanal an Ag/SiO₂-iw und anschließendem Aufheizen im Stickstoffstrom deuten die aufgenommenen DRIFT-Spektren ([Abb.72](#)) auf eine Reaktion des an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Propanals während der Aufheizphase hin. Neben der gewöhnlichen Desorption des Propanals, die auch bei SiO₂(l.a.) zu beobachten ist ([Abb.73](#)), entwickeln sich bei 9Ag/SiO₂-iw ([Abb.72](#)) zwei Banden um 1640 cm⁻¹ und 1670 cm⁻¹. Mit weiterer Temperaturerhöhung durchlaufen letztere Banden ein Intensitätsmaximum, bevor die zugehörige Spezies die Katalysatoroberfläche genau wie die anderen Adsorbate verlässt. Durch den Einsatz eines der Reaktionszelle nachgeschalteten Massenspektrometers konnten im zugehörigen Zeitfenster für 9Ag/SiO₂-iw ([Abb.74](#)) neben der Propanal-desorption zusätzliche Fragmentierungsmuster festgestellt werden. Im Falle von SiO₂ (l.a.) war mittels MS nur desorbierendes Propanal erkennbar ([Abb.75](#)), dieser Befund ist im Einklang mit der unauffälligen Desorption innerhalb der DRIFT-Spektren ([Abb.73](#)).

Die höchste detektierte Masse beim zusätzlichen Desorptionsprodukt bei 9Ag/SiO₂-iw ließ ein Produkt mit einer Molekülmasse von 98 g/mol vermuten. Die Suche in der NIST-Datenbank führte zu einer Vielzahl an Treffern; ein erster vom Fragmentierungsmuster her passender Eintrag war Diallylether. Die Referenzadsorption an Ag/SiO₂-iw führte jedoch zu DRIFT-Spektren, die keine Ähnlichkeiten mit den Spektren des Reaktionsprodukts von Propanal hatten. Weitere Überlegungen führten zum Schluss, dass vermutlich eine Kondensationsreaktion zweier Propanalmoleküle erfolgt (2·58 g/mol - 18 g/mol = 98 g/mol). Da eine Aldolkondensation aliphatischer Aldehyde keine untypische Reaktion ist, wurde eine Referenzadsorption des Aldolkondensationsprodukts von Propanal, 2-Methyl-2-pentenal, an Ag/SiO₂ unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Das Fragmentierungsmuster dieser Verbindung stimmt gut mit dem des zusätzlichen Desorptionsprodukts auf Ag/SiO₂-iw überein ([Abb.78](#)). Die gleichzeitig aufgezeichneten DRIFT-Spektren von 2-Methyl-2-pentenal sind nahezu identisch mit denen des unbekannten Reaktionsproduktes der Propanal-desorption von Ag/SiO₂-iw ([Abb.79](#)).

Auch bei der Desorption von Ethanal und Butanal treten vergleichbare Phänomene in den DRIFT-Spektren der Desorption von 9Ag/SiO₂-iw ([Abb.82](#) und [Abb.80](#)) auf, wohingegen die Ethanal- bzw. Butanal-Desorption ([Abb.83](#) und [Abb.81](#)) von SiO₂ genau wie die Propanal-desorption ohne die bei Ag/SiO₂-iw beschriebenen Auffälligkeiten verläuft. Im Falle der Ethanal-desorption von Ag/SiO₂-iw wird durch das Reaktionsprodukt beim Aufheizen eine Bande um 1675 cm⁻¹ verursacht, die Referenzdesorption von Crotonaldehyd ([Abb.64](#)) zeigt

eine gute Übereinstimmung mit dieser Bandenlage. Bei der Butanal-desorption von Ag/SiO₂-iw verursacht das Reaktionsprodukt während des Aufheizens Banden bei 1635 cm⁻¹ und 1671 cm⁻¹. Eine Referenzadsorption von 2-Ethylhexenal war nicht möglich, da die Substanz auf Grund ihres hohen Siedepunkts nicht problemfrei über das Sättigersystem hätte zudosiert werden können. In der Literatur werden für an CsAc/MCM-41 bzw. MCM-41 adsorbiertes 2-Ethylhexenal Bandenlagen von 1634-1636 cm⁻¹ für $\nu(\text{C}=\text{C})$ und 1676-1677 cm⁻¹ für $\nu(\text{C}=\text{O})$ beschrieben. ^[658]

Somit deutet auch die Desorption von Ethanal und Butanal auf eine während des Aufheizens stattfindende Aldolkondensation hin. In der Aufheizphase gebildeter Crotonaldehyd bzw. gebildetes 2-Ethylhexenal bleiben zunächst für kurze Zeit an 9Ag/SiO₂-iw adsorbiert, bevor mit zunehmender Temperatur die Desorption der adsorbierten Spezies erfolgt. Edukte und Produkte der Aldolkondensationsreaktionen der drei Alkanale sind in Abb.108 noch einmal zusammengefasst.

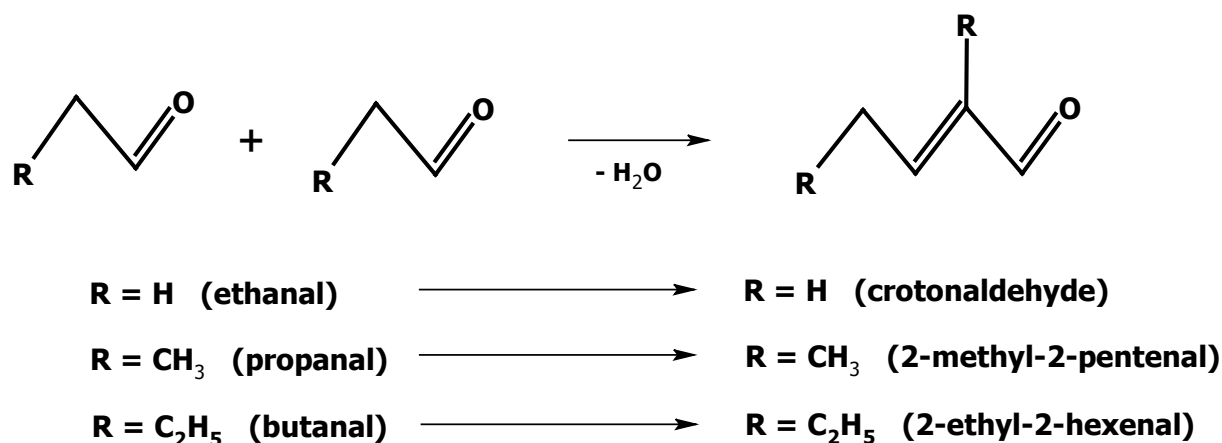


Abb.108 Aldolkondensationsreaktion von Ethanal, Propanal und Butanal

6.3.5.2 Enolat vs. Carboxylat

Neben den Unterschieden während der Aufheizphase, die zuvor beschrieben wurden, sind weitere Unterschiede zwischen 9Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.) erkennbar. [Abb.84](#) zeigt Ag/SiO₂-iw bzw. SiO₂ (l.a.) nach der Adsorption von Ethanal, Propanal und Butanal gefolgt von Spülen im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur. Auffälligste Abweichung in den Spektren von 9Ag/SiO₂-iw und SiO₂ (l.a.) ist eine breite Bande um 1550 cm⁻¹, die nur im Falle von 9Ag/SiO₂-iw vorhanden ist. Eine derartige Bandenlage ist typisch für eine Enolatspezies ([Tabelle 36](#)); gleichzeitig zeigen jedoch auch Carboxylate wie Formiate ([Tabelle 37](#)), Acetate ([Tabelle 38](#)), Propanoate ([Tabelle 39](#)), Acrylate ([Tabelle 40](#)) oder Butanoate ([Tabelle 41](#)) Banden in ähnlichem Bereich. Zur besseren Übersicht wurden die

typischen Bandenlagen vorstehender Tabellen in Tabelle 19 zusammengefasst und können dort mit den experimentell beobachteten Banden verglichen werden. Nach der Adsorption an 9Ag/SiO₂-iw tritt für Ethanal, Propanal und Butanal eine Bande um 1550 cm⁻¹ auf. Im Falle von Butanal und Propanal ist nach der Adsorption an 9Ag/SiO₂-iw im Vergleich zu SiO₂ (l.a.) eine schwache Adsorption um 1380 cm⁻¹ erkennbar. Eine eindeutige Kopplung des Rückgangs der Banden um 1380 cm⁻¹ und 1550 cm⁻¹ während des Aufheizens ist auf Grund der geringen Intensität der Bande um 1380 cm⁻¹ schwierig zu beurteilen, für Propanal scheint dies vermutlich der Fall zu sein. Für Butanal ist die Intensität der Bande um 1380 cm⁻¹ so gering, dass keine Aussage getroffen werden kann; bei Propanal tritt zusätzlich noch eine

Tabelle 19 Bandenlagen von Enolat- und Carboxylatspezies (vgl. Abschnitt 10.2) und experimentell bestimmte Bandenpositionen nach Aldehyddesorption von 9Ag/SiO₂-iw

			$\nu_s(\text{OCC})$		$\nu(\text{C}\cdots\text{C}) / \delta(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{OCC})$	
Enolate			1348-1387		1445-1454	1500-1592	
Ethanal (9Ag/SiO ₂ -iw)	-	-*		-*	-	1556	-
Propanal (9Ag/SiO ₂ -iw)	-	-*	1379	-*	(1444ww)	1552	-
Butanal (9Ag/SiO ₂ -iw)	-	-*	(1380w)	-*	-	1555	-
		$\nu_s(\text{COO})$	$\delta(\text{CH})$			$\nu_{as}(\text{COO})$	
Formiate		1340-1385	1375-1407			1540-1602	
		$\delta_s(\text{CH}_3)$		$\nu_s(\text{COO})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{COO})$	
Acetate		1325-1350		1391-1440	1429-1458	1500-1580	
			$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{COO})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{COO})$	
Propanoate			1369-1382	1419-1434	1443-1471	1505-1569	
	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\delta(\text{CH})$		$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
Acrylate	1275-1285		1368-1380		1420-1460	1494-1590	1630-1640
			$\delta(\text{CH}) / \nu_s(\text{COO})$		$\nu_s(\text{COO})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	
Butanoate			1380-1388		1415-1463	1532-1580	

w Bande geringer Intensität
 ww kaum erkennbare Schulter
 * nur adsorbiertes Alkanal (kein Unterschied zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂)

kaum erkennbare Schulter um 1445 cm^{-1} auf. Beim genauen Betrachten von Tabelle 19 muss festgestellt werden, dass auf Grund der Bandenlage keine eindeutige Entscheidung zwischen Enolat- und Carboxylatspezies getroffen werden kann. Auch in der Literatur wird je nach Autor der einen oder der anderen Spezies der Vorrang eingeräumt. Bailie et al. ^[23] plädieren beim Aufheizen von Co/SiO₂ in Propanal (0,28 mbar) für das Vorliegen einer Propanoatspezies mit Banden bei 1565 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} . Nach Tabelle 19 besteht kein Anlass zur Kritik an dieser Bandenzuordnung. Busca und Mitarbeiter ^[667] argumentieren bei der Propanaladsorption an Mn₃O₄ für ein Vorliegen einer Enolatspezies (1570 cm^{-1}), da eine Bande um 1430 cm^{-1} als Gegenstück einer Carboxylatabsorption fehlt. Auch diese Zuordnung ist nach Tabelle 19 nachvollziehbar, für die Propanaladsorption an 9Ag/SiO₂-iw wäre nach Busca und Mitarbeitern ebenfalls eine Enolatspezies zu fordern. Da die Bandenlage allein jedoch keine ausreichende Argumentationsbasis bietet, sollen im Folgenden zusätzlich temporale und thermische Gesichtspunkte als weitere Diskussionskriterien angeführt werden.

Da es sich im Falle einer Aldolkondensation bei einer Enolatspezies um ein Reaktionsintermediat handelt, werden neben der Bandenlage zusätzlich Anforderungen an den zeitlichen Intensitätsverlauf der Bande gestellt. Rymsa ^[658] beschreibt bei der Aldolkondensation von Butanal an Zeolithen das Auftreten einer Bande im Bereich von $1550\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Die Entscheidung fällt in diesem Falle gegen eine Zuordnung als Enolat, da die betreffende Bande erst mit zunehmender Laufzeit des Experiments an Intensität gewinnt und der Katalysator gleichzeitig deaktiviert. Durch Referenzexperimente konnte Rymsa zeigen, dass Carboxylate die Aldolkondensation inhibieren und ebenfalls zu Banden um $1550\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ führen. Obgleich bei Bailie et al. ebenfalls eine Aldolkondensation von Propanal zu 2-Methyl-2-pentenal nachgewiesen werden konnte ^[23,24] spricht der zeitliche Verlauf der Bandenintensitäten bei 1565 cm^{-1} und 1432 cm^{-1} gegen eine Enolatspezies. Die Banden nehmen beim Aufheizen auf 100°C an Intensität zu und bleiben bei maximaler Intensität bestehen; Banden durch adsorbiertes Propanal bzw. 2-Methyl-2-pentenal sind hingegen kaum noch erkennbar. Neben dem deutlichen Auftreten der Bande um 1432 cm^{-1} über den gesamten Zeitraum des Experiments spricht dies im Einklang mit Rymsas Befunden ^[658] gegen eine Enolat- und für eine Carboxylatspezies.

Als weiteres Entscheidungskriterium kann die Stabilität von adsorbierten Carboxylaten angeführt werden. Rymsa ^[658] beschreibt, dass sich im Verlaufe einer Aldolkondensation durch Nebenreaktionen durchaus auch Carboxylate an der Oberfläche des Katalysators bilden können. Mit Zunahme der Intensität der Carboxylatbanden kommt es zu einer Desaktivierung

des Katalysators. Zur Beseitigung dieser Carboxylatabsorptionen im IR-Spektrum sind Temperaturen von 400-450°C [658] im Stickstoffstrom erforderlich. Im Folgenden seien weitere Beispiele der thermischen Stabilität von Carboxylaten kurz zusammengefasst. Kiselev und Uvarov [668] beschreiben das weitgehend unveränderte Vorliegen von Acetat-Spezies auf Al_2O_3 nach Adsorption von Essigsäure und Desorption bei 250°C, Deo und Dalla Lana [669] beobachten Banden durch bis 400°C stabile Carboxylatspezies an Al_2O_3 nach Adsorption von 1-Propanol. Anderson und Rochester [670] beschreiben weiterhin, dass nach Adsorption von Essigsäure an $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zur Desorption der gebildeten Acetatspezies im Vakuum eine Temperatur von 400°C erforderlich ist. Busca und Mitarbeiter konnten zeigen, dass nach Adsorption von Essigsäure an $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ zur Entfernung der gebildeten Acetatspezies Temperaturen von 350°C erforderlich sind, [671] im Falle von Acetat-Spezies auf MgCr_2O_4 [605,672] sind Temperaturen bis 500°C nötig. Centi et al. [673] beschreiben die Bildung von Acrylatstrukturen bei 250°C im Vakuum nach Adsorption von Allylalkohol an V-Sb-Oxid. Abdullah et al. [189] zeigen, dass nach Adsorption von Essigsäure an $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zur Desorption im Vakuum Temperaturen von 300°C erforderlich sind und Busca und Mitarbeiter [674] beschreiben, dass die Bandenintensität von Formiat- und Acetatspezies nach Propanoxidation an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen oberhalb von 400°C abnimmt. Abschließend sei noch die bekannte Aldolkondensation an Co/SiO_2 [23] angeführt. Dort nehmen Propanoatbanden während des Aufheizens an Intensität zu und verbleiben bei maximaler Intensität bei 100°C.

Werden nun temporale und thermische Entscheidungskriterien auf die an $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -iw ablaufende Aldolkondensation angewendet, so ergibt sich das folgende Bild. Anhand von Abb.76 kann man erkennen, dass die Intensitätszunahme der Banden durch 2-Methyl-2-pentenal im Bereich $1640\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ mit der Abnahme der ungeklärten Bande bei ca. 1550 cm^{-1} korreliert. Neben dem Fehlen der bei Bailie et al. [23] bereits bei Raumtemperatur vorhandenen Bande um 1432 cm^{-1} ist dies ein weiterer deutlicher Unterschied zur Propanal-desorption von Co/SiO_2 . Dort wird mit steigender Temperatur eine Zunahme der Bandenintensitäten um 1565 cm^{-1} beobachtet, die Intensität verbleibt bei Co/SiO_2 bei 100°C maximal, wohingegen Propanal und 2-Methyl-2-pentenal bereits kaum noch erkennbar sind. Obgleich auch an Co/SiO_2 eine Aldolkondensation abläuft und eine ähnliche Bande um 1565 cm^{-1} auftritt, ist es auf Grund der Bandenlage (1432 cm^{-1} fehlt bei $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$) und anhand des zeitlichen Verlaufs der Intensität sehr unwahrscheinlich, dass an Co/SiO_2 und Ag/SiO_2 die gleiche Spezies für die Bande um 1550 cm^{-1} verantwortlich ist. Anders formuliert bedeutet dies, dass eine Propanoat-Spezies, die an Co/SiO_2 mehr als plausibel nachgewiesen

wurde, im Falle von 9Ag/SiO₂ eher nicht wahrscheinlich ist. Der zeitliche Verlauf der Bandenintensität um 1550 cm⁻¹ während der Propanaladsorption an 9Ag/SiO₂-iw ist auch anders als bei Rymsa^[658] - im Einklang mit dem eines Reaktionsintermediats.

Obleich das Auftreten von Carboxylaten nach Aldehydadsorption nicht ungewöhnlich ist, bleibt dennoch zu bemerken, dass anhand von Abb.77 zu erkennen ist, dass bereits bei 150°C die fragliche Bande um 1550 cm⁻¹ nicht mehr vorhanden ist. Wie zuvor dargelegt wurde, sind Carboxylatspezies thermisch sehr stabil und kommen für die Aldolkondensation sicher nicht als Reaktionsintermediat in Frage. Von thermischen Gesichtspunkten her betrachtet, deutet der Intensitätsverlauf der Bande um 1550 cm⁻¹ eher nicht auf eine Carboxylatspezies hin, sondern wäre typischer für ein Reaktionsintermediat.

Wie Tabelle 19 entnommen werden kann, treten für die Propanal- und Butanaladsorption zusätzlich schwache Banden um 1380 cm⁻¹ auf, diese sind im Einklang sowohl mit Enolat- durch $\nu_s(\text{OCC})$ als Carboxylat durch $\nu_s(\text{COO})$ und tragen nicht zur weiteren Klärung des Sachverhalts bei. Es muss erwähnt werden, dass im Falle von Propanal eine weitere Bande um 1445 cm⁻¹ als kaum erkennbare Schulter im Spektrum vorhanden ist. Zusammengenommen mit den anderen ungeklärten Banden bei 1380 cm⁻¹ und 1550 cm⁻¹ liegt zunächst die Vermutung nahe, dass es sich um ein Acrylat handeln könnte (Tabelle 19). Dagegen spricht jedoch das Fehlen der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande um 1640 cm⁻¹. Diese ist beispielsweise bei Acrylatstrukturen an Co/SiO₂^[23] selbst bei geringer Bandenintensität auf Grund der Schärfe der Absorption erkennbar. Weiterhin spricht der Verlauf der Bandenintensitäten während des Aufheizens gegen Acrylatstrukturen, im Falle von Co/SiO₂^[23] sind nach Adsorption von Acrolein (0,28 mbar) bei 100°C sehr intensive Acrylatbanden zu beobachten. Nach Abwägung aller diskutierten Argumente scheint eine Präferenz für das Vorliegen eines Enolatintermediats gegenüber einer Carboxylat-Beobachterspezies gegeben, generell ausgeschlossen, und unplausibel sind Carboxylate nach Aldehydadsorption an 9Ag/SiO₂ dennoch nicht. Es sei jedoch bemerkt, dass belegt worden ist, dass an 9Ag/SiO₂-iw eine Aldolkondensationsreaktion abläuft. Dies macht das Vorliegen eines Enolatintermediats nicht unwahrscheinlicher. Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, dass Ayre and Madix^[511] nach Adsorption von Aceton an sauerstoffaktiviertem Ag(110) zum Schluss kommen, dass eine Bande nahe 1560 cm⁻¹ vermutlich auf ein Aceton-Enolat zurückzuführen ist. Sim und King^[512] bestätigen die Bildung eines Acetonenolats an zuvor oxidiertem Ag(111). Die Beteiligung einer Silber-Enolatspezies wird weiterhin in der asymmetrischen Katalyse diskutiert^[476,504,505,506] und Silber(I)-Enolate werden als Intermediate in oxidativen Kupplungs- und anderen Reaktionen vermutet.^[475,508]

7 Diskussion

7.1 Silberkatalysatoren in der Selektivhydrierung

Nur wenige monometallische Katalysatoren (darunter Ag, Au, Cu, Cd, Ir, Os, Co, Re, Rh, Ru) gestatten die Hydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen mit mehr oder weniger guter Selektivität. [\[23,24,31,34,59,96-98,200,361,374-376\]](#)

Als schwierig gilt besonders die selektive Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol, da ohne vorhandene Substituenten eine weitgehende Konkurrenz der C=C- gegenüber der C=O-Doppelbindung in der Hydrierung gegeben ist (vgl. Abschnitt [2.2](#)). Tabelle 20 zeigt die mit Hilfe von Silberkatalysatoren maximal erreichbaren Selektivitäten:

Tabelle 20 Maximal erzielbare Selektivitäten in der Hydrierung von Acrolein

Katalysator	S(Allylalkohol)	X(Acrolein)	T / p	Ref.
trägerfreies Ag	32%	22%	250°C / 10 bar	[20]
Ag/SiO ₂ **	48%	79%	200°C / 20 bar	[108]
Ag/SiO ₂ ***	51%	51%	250°C / 10 bar	[235]
Ag/ZnO	55%	18%	250°C / 15 bar	[20,675]
Ag-In/SiO ₂	61%	97%	240°C / 20 bar	[20,107,108]
Ag-In/SiO ₂	75%*	93%*	180°C / 50 bar	[107,108]

* Flüssigphasenhydrierung

** SiO₂: Porasil A

*** Vorbehandlung: Luft 250°C, H₂ 325°C

Im folgenden soll der Kenntnisstand zum Einsatz von Silberkatalysatoren in der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen zusammengefasst werden. Mögliche Einflussfaktoren sind hierbei neben Präparation und Vorbehandlungsbedingungen auch Veränderungsprozesse am Katalysator selbst, während an dessen Oberfläche die Reaktion abläuft. Die Diskussion soll daher nachfolgend von der Entstehung des Katalysators, über dessen Vorbehandlung bis hin zur Desorption der möglichen Produkte unter Reaktionsbedingungen gegliedert werden.

7.2 Präparation

7.2.1 Trägerart

Neben der Art des Aktivmetalls kann das verwendete Trägermaterial Einfluss auf die katalytischen Ergebnisse haben. Die im Katalysator enthaltenen Metallnanopartikel zeigen eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung mit dem Trägermaterial; die Extrema reichen hierbei von einer gewünscht minimalen (PtFe/BN [\[166\]](#)) bis hin zu einer starken Metall-Träger-

Wechselwirkung (SMSI, z.B. Ir/TiO₂ ^[229,230]). Die Stärke der Metall-Träger-Wechselwirkung kann zu Einflüssen auf Redispergierungs- bzw. Sinterungsprozesse und damit auf die Metallpartikelgröße und -form führen; im Falle von Ag/SiO₂, aber auch Ag/ZnO, wird von einer nur geringen Haftung der Silbernanopartikel auf dem Trägermaterial ausgegangen. ^[20] Hinweise dafür liefert die Präparation der dort untersuchten TEM-Proben: ein Teil der Nanopartikel stand nicht im Kontakt mit dem Trägermaterial, sondern war isoliert auf dem TEM-Netzchen zu erkennen. Auch die während dieser Arbeit durchgeführte REM-Charakterisierung des nach einer Fällungsmethode präparierten Silberkatalysators, Ag/SiO₂-F (NaOH), deutet auf das Vorhandensein von lose verteilten Silber- zwischen den SiO₂-Partikeln hin ([Abb.86](#)). Eine schwache Haftung der Metallnanopartikel auf dem Träger könnte das Sintern der Partikel durch Koagulation erleichtern. ^[20] Im Gegensatz zum zuvor Gesagten deuten H→D-Experimente (vgl. [6.3.2.1](#)) jedoch auch auf das Vorhandensein von Partikeln mit enger Metall-Träger-Wechselwirkung hin, wie ein beschleunigter H→D-Austausch von Träger-OH-Gruppen zeigt. Der Einfluss des Trägermaterials wurde von Claus und Mitarbeitern untersucht, die gefundenen Ergebnisse sind in [Tabelle 21](#) zusammengefasst.

Tabelle 21 Erreichbare Selektivitäten in der Acroleinhydrierung in Abhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial (verändert nach ^[20,207])

Katalysator	Mittlere Partikelgröße	Reaktionsdruck	S(Allylalkohol) in %
7Ag/TiO ₂ (HTR)	1,4 nm	20 bar	27 (200°C)
5Ag/MgO	15 nm	10 bar	32**
5Ag/SiO ₂	2,5 nm	10 bar	41**
5Ag/Al ₂ O ₃	11 nm	10 bar	42**
7Ag/TiO ₂ (LTR)	3 nm	20 bar	42 (200°C)
20Ag/SiO ₂	2 nm	10 bar	42 (250°C)**
20Ag/Al ₂ O ₃	5 nm	10 bar	43 (250°C)**
5Ag/ZnO	>10 nm bis 50+ nm*	10 bar	50**

* Breite Verteilung; +: ...und größer ** bei Umsatz <60%

Im Falle von Ag/SiO₂, Ag/Al₂O₃ und Ag/TiO₂ (LTR) werden Selektivitäten zu Allylalkohol von 41% bis 43% erzielt, ein Einfluss des Trägermaterials auf die erzielbaren Selektivitäten besteht hier demnach nicht. Auch der Metallgehalt der Katalysatoren (5Ag/SiO₂ vs. 20Ag/SiO₂; 5Ag/Al₂O₃ vs. 20Ag/Al₂O₃) hat im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Selektivität zu Allylalkohol. Das Trägermaterial beeinflusst hingegen die mittlere Partikelgröße; Al₂O₃-basierte Katalysatoren zeigen hier im Vergleich zu Ag/SiO₂ oder Ag/TiO₂ (LTR) höhere Werte. Auch der Metallgehalt hat bei den Ag/Al₂O₃- im Gegensatz zu

Ag/SiO₂-Katalysatoren Einfluss auf die mittlere Partikelgröße: 11 nm bei 5Ag/Al₂O₃ bzw. 5 nm bei 20Ag/Al₂O₃.

Deutlich schlechtere Werte für die Selektivität zu Allylalkohol ergeben sich für 5Ag/MgO mit 32% und für 7Ag/TiO₂ (HTR) mit 27%. Im Zusammenhang mit dem schlechten katalytischen Verhalten des Ag/MgO in der Selektivhydrierung sind IR-spektroskopische Experimente Davydovs [204,205] interessant. Er untersucht den elektronischen Einfluss des Trägermaterials auf die CO-Adsorption an verschiedenen Silberkatalysatoren. Im Falle von Ag/MgO konnte im Gegensatz zu Ag/SiO₂ und Ag/Al₂O₃ keine Adsorption von CO festgestellt werden. Davydov und Mitarbeiter interpretieren dies anhand eines Elektron-Donor-Einflusses des stark polaren MgO-Trägers. Das Silber liegt danach bei Ag/MgO in einem metallähnlichen Zustand vor; im Gegensatz zu Ag⁺ findet keine Adsorption von CO an Ag⁰ statt. [204,205] Auf die Bedeutung der Anwesenheit partiell oxidierten Silbers für die Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen wird später noch en detail eingegangen werden; es sei vorweggenommen, dass nach theoretischen Rechnungen [68] an reinen Silbereinkristalloberflächen eine Hydrierung von Acrolein nicht möglich ist. Die Anwesenheit Lewis-acider Meⁿ⁺-Zentren (vgl. z.B. Tabelle 30) wird vielfach als positiv hinsichtlich einer Koordination und Aktivierung der Carbonylgruppe diskutiert. Somit dürfte im Falle von Ag/MgO ein weitgehendes Fehlen von Ag⁺-Adsorptionsplätzen neben der schlechteren Koordination des CO-Moleküls für die Aktivierung der C=O-Gruppe ebenfalls nicht förderlich sein. Dies wäre im Einklang mit der experimentell gefundenen geringeren Selektivität hin zu Allylalkohol beim Einsatz von Ag/MgO-Katalysatoren.

Die Silbernanopartikel sind im Falle von Ag/TiO₂ von einer TiO_x-Schicht umgeben, die bei einer Hochtemperaturreduktion (HTR: 500°C) ausgeprägter ist als bei einer Reduktion bei 200°C (LTR). [20,220] Hierdurch kommt es zu einer Stabilisierung sehr kleiner Nanopartikel bei Ag/TiO₂ (HTR) mit einer mittleren Partikelgröße von 1,4 nm, bei Ag/TiO₂ (LTR) hingegen ergeben sich Partikelgrößen von 3 nm. Eine mögliche Interpretation der verringerten Selektivität zu Allylalkohol für Ag/TiO₂ (HTR) wäre die verringerte Häufigkeit von Ag(111)-Flächen im Vergleich zu Ag/TiO₂ (LTR); [220] daneben wird jedoch auch der Einfluss der Partikelform und die Dekoration der Silberpartikel mit TiO_x-Fragmenten diskutiert. Zu beachten ist, dass in der Literatur meist ein positiver Effekt des SMSI-Zustandes diskutiert wird (z.B. Ref. [37,72,74,228]). Begründet wird dies z.B. durch die Wanderung von TiO_x auf das Aktivmetall, der Bildung von Adsorptionsplätzen (Lewis-Säure-Zentren, Tiⁿ⁺) und die dadurch verstärkte Koordination der Carbonylgruppe. Im Falle von Ag/TiO₂ (HTR) wird jedoch ein Rückgang von Acroleinumsatz und Selektivität zu Allylalkohol beobachtet. [220]

Trotz der relativ hohen mittleren Partikelgröße von Ag/ZnO-Katalysatoren werden mit diesen Katalysatorsystemen die höchsten Selektivitäten zu Allylalkohol für monometallische Ag-Katalysatoren erzielt (Tabelle 21); über die Ursache der Beeinflussung der Selektivität durch das ZnO kann nur spekuliert werden. Eine mögliche Legierungsbildung konnte mittels *in situ*-XRD ausgeschlossen werden, diskutiert wird jedoch der Einfluss SMSI-artiger Effekte ^[20] und die Beteiligung von ZnO als Sauerstoffreservoir. ^[3]

7.2.2 Präparationsmethode

Selbst bei der Verwendung gleicher Träger sind Unterschiede der Katalysatoren nur auf Grund der Präparationsmethode möglich. ^[676] Dies soll anhand zweier Ag/SiO₂-Katalysatoren verdeutlicht werden, die während dieser Arbeit eingesetzt wurden: Charakterisiert wurde zum einen der nach der incipient wetness-Methode präparierte Katalysator 9Ag/SiO₂-iw, andererseits wurde auch nach einer Fällungsmethode hergestelltes 9Ag/SiO₂-F(NaOH) verwendet. Der Einfluss der Präparationsmethode auf die in der Hydrierung von Acrolein erzielbaren Selektivitäten zu Allylalkohol ist in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22 Einfluss der Präparationsmethode auf S(Allylalkohol) in der Selektivhydrierung von Acrolein; T = 250°C, p = 20 bar.

Katalysator	Mittlere Partikelgröße	S(Allylalkohol)	Ref.
9Ag/SiO ₂ -iw	2,5 nm (TEM)	41,6%*	^[1,95]
9Ag/SiO ₂ -F(NaOH)	14,2 nm (TEM)	37,6%*	^[1,95]

* bei Umsatz < 30%

Neben der geringeren Selektivität zu Acrolein ist die bei 20 bar und 250°C ermittelte TOF (turnover frequency, Umsatzhäufigkeit) für 9Ag/SiO₂-F(NaOH) mit 7,3 s⁻¹ ebenfalls etwas geringer als im Falle von 9Ag/SiO₂-iw mit 9,1 s⁻¹. ^[1] Die mittlere Partikelgröße ist bei 9Ag/SiO₂-iw deutlich geringer als bei 9Ag/SiO₂-F; die REM-Charakterisierung beider Katalysatoren während dieser Arbeit (vgl. Abb.97) deutet ebenfalls auf eine feinere Verteilung der Silbernanopartikel im Falle von 9Ag/SiO₂-iw hin.

7.2.3 Trägeracidität

Der Einfluss der Trägeracidität wurde von Volckmar et al. ^[207,677] anhand von Ag/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren mit variierendem Al₂O₃-Gehalt untersucht. Für alle Katalysatoren ergab sich mit Ausnahme des reinen SiO₂ eine analoge Partikelgröße, und es gab keine Hinweise auf eine präferentielle Partikelgeometrie. Somit sollte ein Vergleich der verschiedenen

Katalysatoren hinsichtlich des Einflusses der Trägeracidität auf die Selektivität zu Allylalkohol möglich sein. Gefunden wurde die höchste Acidität bei mittlerer Trägerzusammensetzung (Lewis-saure Oberflächenplätze, keine Brønsted-Zentren), gleichzeitig sind TOF und Selektivität hier am geringsten. Im Gegensatz zum üblicherweise diskutierten positiven Effekt Lewis-acider Zentren (vgl. z.B. [Tabelle 30](#)) auf die Aktivierung der Carbonylgruppe gilt dies hier nicht.

7.3 Wasserstoffvorbehandlung

Nachdem nun ein Trägermaterial ausgewählt und die Präparation mit Hilfe einer beliebigen Präparationsmethode erfolgt ist, muss das resultierende Rohmaterial einer Vorbehandlungsprozedur unterzogen werden. Standardmäßig erfolgt nach der Präparation eine Reduktion in Wasserstoff bei 325°C. Selbst wenn ein reduzierter Katalysator geschützt aufbewahrt wird, kann es durch Einflüsse der Umgebungsatmosphäre (O₂, CO₂, H₂O) während der Lagerung zu Veränderungen am Katalysator kommen.^[20,454,678-682] Daher erfolgt vor einem Experiment eine erneute *in situ*-Reduktion bei Temperaturen von 250-325°C, um einen vergleichbaren Ausgangspunkt in den jeweiligen Experimenten zu haben.

CO₂ kann im Temperaturbereich von 25-225°C nur an oxidierten Silberoberflächen gebunden werden;^[678,683,684,685] die Aufnahme erfolgt in Form eines Silbercarbonats. Während der Vorbehandlung in H₂ wird die Zersetzungstemperatur des Carbonats (ca. 200°C)^[678,686,687] überschritten, gegebenenfalls durch atmosphärische Einflüsse gebundenes CO₂ sollte demnach durch die reduktive Vorbehandlung entfernt werden.

Die Auswirkungen der Reduktion eines Silberkatalysators werden unterschiedlich gedeutet. Weitgehende Übereinstimmung findet die Aussage, dass im Silber gebundener Sauerstoff durch eine Reduktion in Wasserstoff bei moderaten Temperaturen nicht vollständig entfernt werden kann. So beschreiben Ertl und Mitarbeiter, dass während einer O₂-Behandlung größere Mengen an Sauerstoff im Silber gelöst werden und atomarer Sauerstoff ohne Schwierigkeiten in die Gitterstruktur des Silbers eingelagert werden kann, da die Oktaederlücken die passende Größe aufweisen.^[678] Weiterhin wird diskutiert, dass der so gelöste Sauerstoff thermisch oder durch Reduktion in Wasserstoff nur schwer wieder aus dem Silber zu entfernen ist.^[678] Mikovsky et al.^[434] diskutieren, dass eine thermische Behandlung von Silberproben zwar zur Zersetzung von Volumen-Silberoxid ausreichend ist, nicht aber zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff aus der Probe (vgl. Ref.^[458]). Millar et al.^[688] finden bei einer Reduktion von Ag/SiO₂ im Wasserstoff-Fluss bei 350°C für 18 h keine wahrnehmbaren Veränderungen hinsichtlich der Konzentration oberflächennaher

Sauerstoffspezies. Erst eine Reduktionstemperatur von 500°C führt zu morphologischen Veränderungen an den Proben. [688] Plischke und Vannice [463] diskutieren eine Redispergierung von zuvor oxidiertem Ag/SiO₂ bei moderaten Reduktionstemperaturen; länger andauernde Reduktion bei höheren Temperaturen kann jedoch zu einer Agglomeration der Silberpartikel führen. Alternativ wird eine weitgehende Entfernung von oberflächennahem Sauerstoff bei 500°C diskutiert. [463] Eine Wasserstoffbehandlung im Bereich von 100-300°C führt nach Qu et al. [689] zur Facettierung und Redispergierung der Silberpartikel auf zuvor oxidiertem Ag/SiO₂, lässt subsurface-Sauerstoffspezies jedoch unangetastet. Im Gegensatz dazu führt eine längere Wasserstoffbehandlung des Silberkatalysators bei Temperaturen >300°C zu einer Partikelagglomeration und der Verarmung an oberflächennahen Sauerstoffspezies. In der Folge kommt es zu einem Verlust der katalytischen Aktivität des Ag/SiO₂ in der CO-Oxidation. [689]

In einer Untersuchung an Ag/Zeolith-Katalysatoren [690] führt eine Wasserstoffbehandlung bei 300°C zu einer Ag₄^{δ+}-Clusterbildung aus Ag⁺-Ionen, eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 340°C verstärkt die Clusterbildung. Bei Reduktionstemperaturen oberhalb von 340°C kommt es durch eine Aggregation der Ag₄^{δ+}-Cluster zu einer Bildung von größeren Ag_n-Clustern (n > 8), wobei Silberpartikel auf der externen Oberfläche des Zeoliths vorhanden sind. [690] Es sei hier bereits darauf hingewiesen, dass Shi et al. [691] an Ag/Zeolith-Systemen in Inertatmosphäre zu ähnlichen Ergebnissen kommen; auf die Änderung der Ag-Partikelgrößen durch rein thermische Effekte wird bei der Wirkung der Sauerstoffvorbehandlung noch genauer eingegangen werden (vgl. 7.4.2.3). Auch Baker und Skiba, Jr. [692] finden neben den Experimenten in H₂- auch bei Versuchen in He-Atmosphäre und unter Vakuum ein Sintern von Silberpartikeln auf einem Graphitträger oberhalb von 320°C. In trockenem H₂ wird bei 800°C jedoch eine Fragmentierung der Ag-Partikel beschrieben. [692] Die Beseitigung von Streifen (vgl. auch 7.4.2.5) an der Katalysatoroberfläche beim Erhitzen in Wasserstoff (oder Stickstoff) wird diskutiert; [693,694] in anderen Experimenten sind nach einer Behandlung in H₂-Atmosphäre Silberpartikel mit abgerundeten Ecken und Kanten beschrieben worden. [689,695]

Einige Autoren beschäftigten sich mit anderen auffälligen morphologischen Veränderungen durch eine Wasserstoffbehandlung von Silberkatalysatoren. Ein frühes Beispiel ist das Abkühlen von rotglühendem Silberdraht in Wasserstoff; es kommt hierbei zu morphologischen Veränderungen, die mit bloßem Auge erkennbar sind („frosted appearance“). [678,696] Man vergleiche auch die Experimente von Bone und Wheeler an einem Silbergeflecht. [697] Auch Meima et al. beschäftigen sich mit den Auswirkungen einer

Wasserstoffbehandlung von Silber bei hohen Temperaturen; es wird unter anderem von der Bildung von Unebenheiten und Blasen an einer ursprünglich glatten Silberoberfläche berichtet. ^[698] Ein häufig beobachtetes Phänomen ist die Bildung von Löchern an der Silberoberfläche nach einer Wasserstoffbehandlung oxidierter Silberproben. Ertl und Mitarbeiter beobachteten beispielsweise nach einer sequentiellen H₂/O₂-Behandlung (jeweils 1 bar für 2 h bei ca. 800°C) die Bildung von Kratern und Löchern an der Probenoberfläche. ^[678] Es wird vermutet, dass die Löcher durch kleine Dampfblasen hervorgerufen werden, die sich bei der Reaktion von gelöstem Sauerstoff (O_β, vgl. 7.4.2.4) und Wasserstoff bilden. ^[409,678,699-702] Durch die Reaktion in oberflächennahen Regionen des Silbers baut sich ein hydrostatischer Druck durch den gebildeten Wasserdampf auf; die mechanische Beanspruchung löst sich schlagartig durch eine Silbereruption, die die Löcher auf der Oberfläche verursacht. ^[699,703] Andere Autoren gehen in ähnlicher Weise von einer Rekombination von subsurface-OH-Gruppen als Ursache der Lochbildung aus. ^[704,705,706,707] Neben den morphologischen Veränderungen nach Reduktion in Wasserstoff wurde ähnliche Löcherbildung auch nach der oxidativen Dehydrierung von Methanol an Silberkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C beobachtet. ^[409,700,701,704-707] Hierbei handelt es sich um reaktionsinduzierte morphologische Veränderungen der Katalysatoroberfläche; die Gegenwart von Methanol allein ist nicht ausreichend für die Bildung der Löcher. ^[705,706] Die Ähnlichkeit der Effekte einer reduktiven Vorbehandlung in H₂ bzw. der Methanoldehydrierung auf die Silberoberfläche können wie folgt verstanden werden: Durch Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd gebildeter Wasserstoff kann sich im Silber lösen und dort mit gelöstem Sauerstoff (O_β, vgl. 7.4.2.4) zu Wasserdampf reagieren, wodurch die Bildung von Löchern an der Oberfläche erfolgt. ^[409] Auf Grund dieser Analogie wurden zuvor auch Beispiele der Methanoloxidation angeführt, obwohl sich dieser Abschnitt der Wasserstoffvorbehandlung von Silberkatalysatoren widmet.

7.4 Sauerstoffvorbehandlung

Obgleich Hydrierung und oxidative Vorbehandlung der Katalysatoren auf den ersten Blick Gegenpole darzustellen scheinen, konnte nachgewiesen werden, dass eine O₂-Vorbehandlung die Eigenschaften von Ag-Katalysatoren in der Selektivhydrierung positiv beeinflusst. ^[1,20,235] Zunächst soll jedoch kurz die Wirkung einer Sauerstoffvorbehandlung auf Silberkatalysatoren diskutiert werden, die in anderen Reaktionen Anwendung finden. Neben der Adsorption von Alkenen, CO, CO₂ und Alkoholen an zuvor oxidiertem Silber ist auch z.B. die Beeinflussung der CO-Oxidation an Silberkatalysatoren durch Sauerstoffvorbehandlung zu nennen.

7.4.1 Wirkung der Sauerstoffvorbehandlung

7.4.1.1 Einfluss auf die Alkenadsorption

Es ist allgemein akzeptiert, dass keine Adsorption von Ethen an reduziertem metallischem Silber zu beobachten ist. [204,400,708-714] Ethen interagiert jedoch sehr wohl mit zuvor oder *in situ* oxidiertem Silber, [710,712-718] die Anwesenheit elektropositiver Silberzentren wird von vielen Autoren übereinstimmend als für die verstärkte Wechselwirkung verantwortlich gesehen. So finden beispielsweise Backx et al. [401,684,685,719] einen starken promotierenden Effekt von dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff auf die Adsorption von Ethen; eine präferentielle Adsorption von Ethen an Silberatomen mit sauerstoffinduzierter positiver Ladung wird diskutiert. [719] Kokalj et al. ermitteln in DFT-Rechnungen eine relativ schwache Wechselwirkung mit reinen oder sauerstoffbedeckten Ag(001)-Oberflächen; in Gegenwart von subsurface-Sauerstoff-Spezies kommt es jedoch zu einer verstärkten Chemisorption von Ethen. [720] Daneben wird die Wechselwirkung von Ethen mit Ag(001) in Abwesenheit von Oberflächendefekten als schwach beschrieben. [721] Ayre und Madix finden keine ausgeprägte Adsorption von Isobuten an reinem Ag(110), nach Sauerstoffvorbehandlung kommt es hingegen zur C-H-Aktivierung nach Säure-Base-Mechanismus. [722] Weiterhin ist die Wechselwirkung von Ethen, Propen oder Butadien mit Ag^+ in AgX ($\text{X}=\text{NO}_3$ bzw. Halogenid) dokumentiert. [723,724]

7.4.1.2 Einfluss auf die CO-Adsorption

Ähnlich wie beim Ethen erfolgt auch beim CO keine Wechselwirkung mit reduzierten Silberkatalysatoren. [204,205,689,725,726] Keulks und Ravi untersuchen die CO-Adsorption an Ag/SiO_2 und $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Hilfe der IR-Spektroskopie. [725] Nach Sauerstoffvorbehandlung der Proben wird eine Bande bei 2180 cm^{-1} beobachtet, wohingegen nach Wasserstoffvorbehandlung keine Adsorption mehr verzeichnet wird. [725] Wie bereits beschrieben, wird auch an metallisch vorliegendem Silber in Ag/MgO keine CO-Bande im IR-Spektrum festgestellt. [204,205] Qu et al. verzeichnen in IR-spektroskopischen Untersuchungen [689] keine CO-Adsorption, falls ausschließlich eine Wasserstoffvorbehandlung von Ag/SiO_2 erfolgt. Geht der Wasserstoffvorbehandlung jedoch ein Oxidationsschritt voraus, so wird trotz der nachfolgenden Reduktion in H_2 eine CO-Bande im IR-Spektrum beobachtet. [689] Im Falle von Ag/Zeolith-Katalysatoren [727] kann nach einer Reduktion in CO für 10 h bei 350°C keine spezifische Adsorption von CO mehr nachgewiesen werden. Eine Oxidation dieser Probe in O_2 bei 350°C führt hingegen zu einer verstärkten Chemisorption von CO; die Werte liegen über denen von einer frischen Probe. [727]

7.4.1.3 Einfluss auf die H₂-Adsorption

Neben der zuvor beschriebenen Beeinflussung der Adsorption von Alkenen und CO wurde im Stand der Wissenschaft und Technik der Einfluss einer O₂-Vorbehandlung auf die Aktivierung von Wasserstoff erwähnt. Trapnell ^[456] beschreibt beispielsweise, dass eine sauerstoffbehandelte Silberoberfläche im Gegensatz zu metallischem Silber Wasserstoff bei Raumtemperatur chemisorbiert. Eine Verbindung von H₂-Adsorption und Sauerstoff-Verunreinigungen des Silbers wird diskutiert. ^[434,456] Auch andere Autoren finden, dass unter Einfluss von Sauerstoff größere Mengen an Wasserstoff an Silberkatalysatoren adsorbiert werden können; ^[427,457] die Löslichkeit von Wasserstoff wird im Gegensatz zu Sauerstoff als gering eingestuft. ^[435,436,437] Ertl und Mitarbeiter beschreiben jedoch, dass Wasserstoff an zuvor sauerstoffbehandeltem Silber in der Lage ist, in den oberflächennahen Bereich einzudringen. ^[678] Neben Millar et al., ^[688] die beobachten, dass Wasserstoff in zuvor oxidiertem Silber bei 500°C gelöst wird, finden auch Meima et al. ^[728] ein sauerstoffinduziertes Lösen von Wasserstoff in Silber.

TAP-Messungen im Hochvakuum während dieser Arbeit (vgl. 5.2.3) belegen, dass die Sauerstoffvorbehandlung eines trägerfreien Silberkatalysators - trotz nachfolgender Reduktion in H₂ - zu einer verstärkten HD-Bildung in sequentiellen H₂-D₂-Pulsexperimenten führt. ^[3] Die Katalysatoroberfläche hat sich während der Sauerstoffbehandlung nachhaltig verändert; die Modifikationen haben selbst nach der anschließend durchgeführten Reduktion noch Bestand und bewirken die verstärkte Dissoziation von H₂ und D₂. Wie bereits erwähnt, kann die Einlagerung von Sauerstoff in die Oktaederlücken des Silbers erfolgen; gelöster Sauerstoff kann thermisch oder durch Reduktion in H₂ nur schwer wieder entfernt werden. ^[678] Ähnliche Hinweise liefern DSC-Experimente (vgl. 5.1.3), allerdings ist zu beachten, dass diese Experimente bei Normaldruck stattfanden und keine direkte Vergleichbarkeit zu den TAP-Experimenten gegeben ist. An 9Ag/SiO₂-iw und 10Ag/SiO₂-imp wurde nach einer Sauerstoffvorbehandlung (trotz nachfolgender Reduktion in H₂) während der H₂-Pulsexperimente eine Erhöhung der gemessenen Wärmemengen um ca. 45-50% festgestellt. Dies kann entweder durch mehr freiwerdende Wärme pro adsorbierter Wasserstoffspezies oder einer höheren Anzahl an adsorbierten Spezies verursacht werden. ^[3] Im Falle von 9Ag/SiO₂-iw kann ein möglicher Beitrag durch Oberflächenreinigungsprozesse von Zersetzungsprodukten der Präparation nicht ausgeschlossen werden. Später wird auf eine Vielzahl von Sauerstoffspezies eingegangen werden, die in der Literatur am Silber nachgewiesen werden konnten; auch strukturelle Veränderungen am Silber in Folge oxidativer Behandlungen werden diskutiert werden. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass

die Sauerstoffbehandlung des trägerfreien Silbers in den TAP-Experimenten im Hochvakuum bzw. den DSC-Experimenten bei Umgebungsdruck ebenfalls zur Bildung derartiger Sauerstoffspezies und/oder Veränderungen der Partikelgröße oder der Morphologie des Silbers geführt hat. Theoretische Rechnungen zur Dissoziation von Wasserstoff belegen zwar an reinen Silberoberflächen ^[419,420,421] das Vorliegen eines endothermen Prozesses. Durch die Anwesenheit von Sauerstoffspezies im Silber können sich die Eigenschaften umgebender Silberatome jedoch verändern. Dies kann zu einer verstärkten Wechselwirkung mit Wasserstoff führen, wie theoretische Rechnungen ^[422,423,424] zeigen.

7.4.1.4 Einfluss auf die Adsorption weiterer Moleküle

Bereits diskutiert wurde, dass eine Adsorption von CO₂ nur an oxidierten Silberoberflächen möglich ist. ^[678,683,684,685] Auch im Falle von Methanol erfolgt eine Adsorption nur an einer oxidierten Silberoberfläche. ^[729,730] An der Silberoberfläche adsorbierter Sauerstoff verstärkt neben der Adsorption von Methanol ^[730,731] auch die des Ethanol. ^[732] An einer sauerstofffreien Silberoberfläche chemisorbieren hingegen nur Spuren von Ethanol. ^[732]

7.4.1.5 Einfluss auf die Katalyse

Auch katalytische Reaktionen werden durch eine Sauerstoffvorbehandlung beeinflusst. Qu et al. finden eine erhöhte Aktivität von Ag/SiO₂ in der CO-Oxidation nach einer Sauerstoffvorbehandlung bei 500°C, wohingegen eine H₂-Behandlung bei 700°C eine gegenteilige Wirkung hat. ^[464,465,689] Eine nachfolgende Reduktion bei Temperaturen von 100-300°C tangiert gebildete subsurface-Sauerstoffspezies nicht, erst eine Reduktion bei Temperaturen oberhalb von 300°C führt zu einer Verarmung dieser Spezies und Partikelagglomeration. ^[689] Auch in der selektiven Hydrierung von Acrolein wird ein ausgeprägter Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung beobachtet. ^[1,20,235] Ohne eine nachfolgende Reduktion bzw. eine nach einer Nach-Reduktion bei 250°C wird eine stark erhöhte Aktivität und verminderte Selektivität zu Allylalkohol beobachtet (Tabelle 23). In diesem Zusammenhang ist interessant, dass ein allgemeines Reaktivitäts/Selektivitäts-Prinzip besagt, dass hohe Aktivität zu Lasten der Selektivität geht. ^[733] Folgt auf die oxidative Behandlung ein Reduktionsschritt bei 325°C in H₂, so verbleibt eine erhöhte Selektivität zu Allylalkohol (S = 51%) im Vergleich zur ausschließlich reduktiv in H₂ bei 325°C vorbehandelten Probe (S = 43%); der Umsatz erhöht sich nur marginal um 3 Prozentpunkte. ^[20,235]

Eine *ex situ*-Charakterisierung mittels Augerspektroskopie ^[20,235] hat gezeigt, dass selbst ein konventionell bei 325 °C in Wasserstoff reduzierter Silberkatalysator nicht vollständig

Tabelle 23 Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung von 5Ag/SiO₂ auf Umsatz und Selektivität in der Selektivhydrierung von Acrolein (10 bar, 250°C); verändert nach Ref. [235]

	H ₂ -325°C	Luft-250°C	Luft-250°C H ₂ -250°C	Luft-250°C H ₂ -325°C
X(Acrolein)	48%	91%	87%	51%
S(Allylalkohol)	43%	35%	39%	51%
S(Propanal)	54%	31%	36%	46%
S(1-Propanol)	2%	32%	23%	2%

metallisch vorliegt. Durch oxidative Vorbehandlung wird der oxidische Anteil ausgeprägter, eine nachfolgende erneute Reduktion vermindert diesen, der Zustand vor der Oxidation wird jedoch nicht erreicht. Die Volumenstruktur des Katalysators nach Luftvorbehandlung entspricht nach *ex situ*-XRD-Messungen [355] metallischem Silber, *in situ*-XRD [734] und *in situ*-EXAFS-Experimente [32] bestätigen dies. Eine ebenfalls durchgeführte TEM-Auswertung belegt, dass eine oxidative Vorbehandlung (Luft, 1 bar, 250°C) zu einer deutlichen Verringerung der mittleren Partikelgröße von 7,5 nm auf 4,7 nm führt. [20,235]

Nach einer Sauerstoffvorbehandlung werden mittels DSC um etwa 40-50% höhere Wärmemengen verzeichnet als in einem vergleichbaren Experiment mit nur reduktiv vorbehandelten Proben. In der Katalyse werden hingegen um den Faktor 2 bis 3 erhöhte Aktivitäten festgestellt; dies legt nahe, dass die Sauerstoffvorbehandlung nicht nur die Wasserstoffaktivierung sondern auch die Aktivierung der C=O- bzw. C=C-Doppelbindung beeinflusst (vgl. 7.6.3.2). [20,235] Ein weiterer Effekt der Sauerstoffbehandlung ist eine resultierende Umsatzabhängigkeit der Selektivität; für die konventionell reduktiv vorbehandelten Proben konnte hingegen kaum eine Umsatzabhängigkeit festgestellt werden. [20] Die Folgereaktion setzt nach O₂-Vorbehandlung bei niedrigeren Umsätzen ein (ca. X = 25%) und erfolgt im Wesentlichen aus Propanal; im Falle von Ag/SiO₂-Al₂O₃ wird Propanol dagegen aus Allylalkohol gebildet. [20]

Inwieweit die durch die Sauerstoffbehandlung resultierenden Effekte nachhaltig Bestand haben, hängt vom Katalysatorsystem und der Dauer der Vorbehandlung ab. Veränderungen durch kurzzeitige O₂-Vorbehandlung sind schnell reversibel, während eine längere Vorbehandlung, z.B. bei der Gasphasenhydrierung an Ag/SiO₂-Katalysatoren (10 bar) zu einem lang anhaltenden sehr langsamen Rückgang der erhöhten Aktivität führt. [20] Es wird diskutiert, dass bei sehr kleinen Nanopartikeln kinetische Barrieren zum Erreichen des thermodynamisch stabilsten Zustands existieren. [735,736]

7.4.2 Ursachen der Beeinflussung durch Sauerstoffvorbehandlung

7.4.2.1 Reinigungsprozesse

Sárkány und Révay ^[737] beobachten nach einer Sauerstoffbehandlung eine höhere Hydrieraktivität von Ag/SiO₂-Katalysatoren. Die Ursache wird hier der Entfernung von kohlenstoffhaltigen präparationsbedingten Rückständen durch die Sauerstoffbehandlung zugeschrieben. Auch Meima et al. weisen auf die Gefahr der Verfälschung von Sauerstoff-Chemisorptionsmessungen durch mögliche kohlenstoffhaltige Verunreinigungen hin. ^[698,728] Seyedmonir et al. ^[457] nennen neben möglichen Oberflächenreinigungs- jedoch auch Rekonstruktionsprozesse als mögliche Ursache für die veränderten Eigenschaften des Silberkatalysators. Neben der Veränderung der mittleren Partikelgröße durch Sauerstoffbehandlung ^[20,235] belegen auch die während dieser Arbeit durchgeführten DSC-Experimente (vgl. 5.1.3) zur H₂-Aktivierung an 10Ag/SiO₂-imp nach Sauerstoffbehandlung, dass Oberflächenreinigungsprozesse vermutlich nicht primär verantwortlich für die Veränderungen nach oxidativer Behandlung sind. Im Falle der DSC-Experimente an aus Silberlactat präpariertem Ag/SiO₂ kann ein Einfluss von Reinigungsprozessen der Oberfläche während der O₂-Behandlung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Da die gefundenen Veränderungen jedoch auch beim aus AgNO₃ präparierten Ag/SiO₂ in vergleichbaren Größenordnungen liegen, dürfte die Reinigung der Katalysatoroberfläche von kohlenstoffhaltigen Präparationsrückständen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen.

7.4.2.2 Redispergierung

Auch andere Autoren berichten von einer Redispergierung von Silberpartikeln nach Sauerstoffbehandlung wie sie für Silberkatalysatoren dieser Arbeit ^[20,235] gefunden wurde (vgl. 7.4.1.5). Millar et al. beobachten eine Partikelrekonstruktion und -fragmentierung nach Sauerstoffvorbehandlung bei 500°C. ^[688] Qu et al. berichten von einer Redispergierung von Silbernanopartikeln an der Oberfläche von SiO₂ während einer oxidativen Vorbehandlung bei 500-700°C; bei weiterer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur kommt es hingegen zu einer Agglomeration der Silberpartikel auf dem Träger. ^[465] Auch an Ag/Zeolith-Katalysatoren wird eine Redispergierung des Silbers unter oxidativen Bedingungen (NO, O₂) beobachtet; bei 300°C redispergieren die Silbercluster dabei zu Ag⁺-Ionen. ^[690] Im Einklang mit diesem Befund finden Shi et al. ^[691] bei Experimenten an Ag/Zeolith-katalysatoren in O₂/He (120-700°C) keine Reduktion der Silberionen bzw. Aggregation zu größeren Silber-

partikeln; in He-Atmosphäre wurde dagegen Agglomeration zu Ag-Partikeln beobachtet. ^[691] Türker untersucht den Einfluss von Sauerstoff in der Herstellung von Silbernanomaterialien durch Inertgaskondensation. ^[738,739] Die Herstellung der Materialien erfolgt dabei einerseits in He, andererseits in He mit O₂-Zusatz. Der Vergleich der Proben mit und ohne Sauerstoffzusatz erfolgt durch REM-Charakterisierung. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil während der Inertgaskondensation in He vergrößert sich die spezifische Oberfläche der Partikel. Dies wird mit der Bildung feinerer kugelförmiger Silbernanopartikel begründet, die eine weniger kettenartige Morphologie besitzen. ^[738,739] Eine Bedeckung der Partikel mit Oxidschichten (Silberoxid/Wolframoxid (Verdampfung aus W-Tiegel)), die ein Sintern verhindern, wird diskutiert. Die in reiner He-Atmosphäre hergestellten Partikel wiesen hingegen durch irreguläre Partikelformen ein stärkeres Sinterungsverhalten auf. ^[738,739]

7.4.2.3 Sintern

Die Beurteilung von Sinterungseffekten nach einer Sauerstoffvorbehandlung ist mitunter schwierig, da nicht nur die Art der Atmosphäre, sondern auch rein thermische Veränderungen, Druck, Art des Trägermaterials etc. Einfluss auf das Sinterungsverhalten von Silberpartikeln haben. Shi et al. ^[691] kommen in UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen an Ag/Zeolith-Katalysatoren zu ähnlichen Ergebnissen wie Shimizu et al. ^[690] (vgl. Abschnitt 7.3), die temperaturabhängigen Experimente finden hier jedoch in Inertgasatmosphäre (He-Strom) und nicht in Wasserstoff statt. Dennoch werden vergleichbare Resultate erhalten: Oberhalb von 300°C kommt es zu einer Verringerung der Bandenintensität der Ag⁺-Ionen durch Reduktion zu Silberatomen und deren Aggregation zu Silberclustern und in der Folge zu Silberpartikeln. ^[691] Der Vergleich der beiden Experimente zeigt, dass bei der Interpretation der Vorbehandlungseinflüsse auch rein thermische Veränderungen berücksichtigt werden müssen.

Rein thermischer Einfluss

Metalle im makroskopischen Bereich unterscheiden sich deutlich von Metallnanopartikeln. Mit dem Übergang in den Nanometer-Bereich verringert sich beispielsweise der Schmelzpunkt drastisch mit abnehmender Partikelgröße. ^[740-747] Durch die Tendenz der Metallnanopartikel, die Oberflächenenergie zu minimieren, kommt es zur Agglomeration der Partikel. ^[748] Ein Trägermaterial wie SiO₂ kann Metallnanopartikel an der Aggregation hindern und diese auch bei erhöhter Temperatur stabilisieren. ^[740,748] Bei

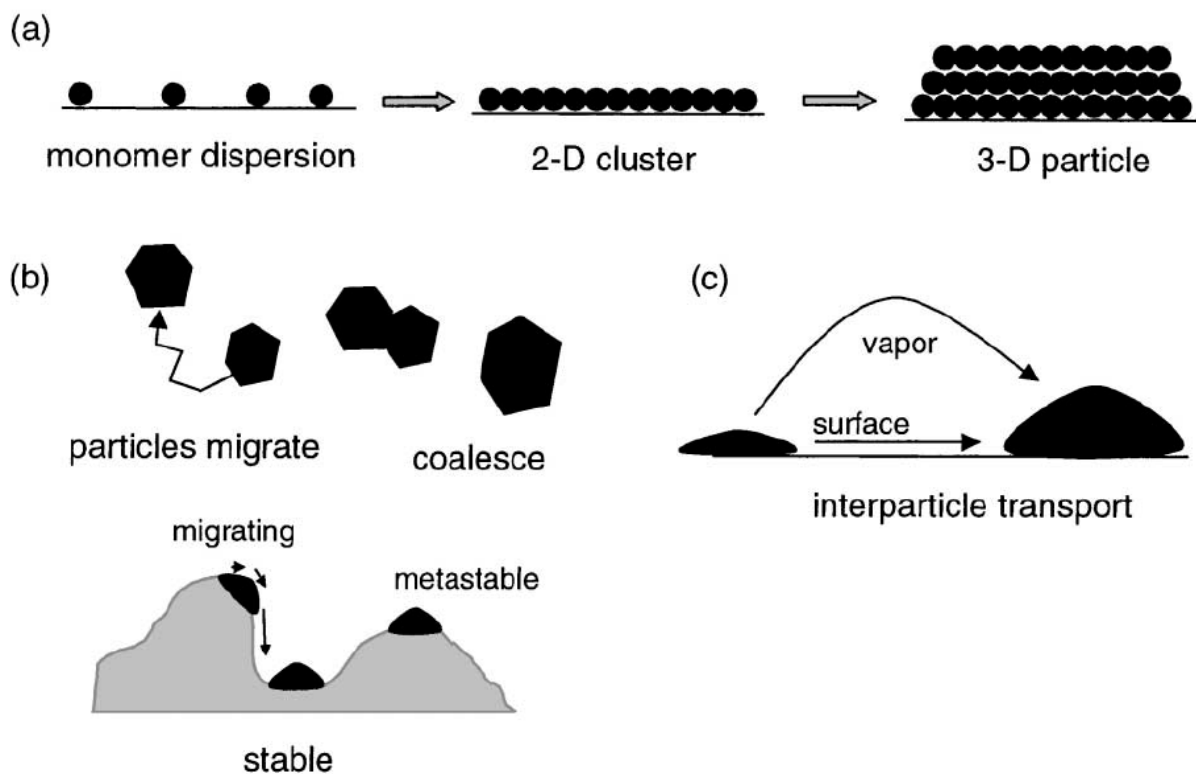


Abb.109 Arten des Partikelwachstums; entnommen aus Ref. ^[749] (vgl. auch Ref. ^[750])

Metallträgerkatalysatoren kann dennoch durch Agglomeration der Metallpartikel ein Verlust an Katalysatoroberfläche resultieren; dies kann letztendlich zu einer Desaktivierung des Katalysators führen. ^[749] Der aktive Katalysator soll schematisch zunächst aus kleinen Atomclustern bestehen. Durch Oberflächendiffusion kommt es zur Bildung zweidimensionaler Cluster und durch weitere Diffusion werden schließlich dreidimensionale Partikel gebildet (Abb.109 a). ^[749,750] Das Wachstum dieser Partikel kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: Einerseits kann eine Koaleszenz von Partikeln erfolgen (Abb.109 b), ^[749-759] andererseits können sich Atome durch Oberflächen- oder Gasphasendiffusion von kleineren Partikel zu größeren bewegen und von diesen aufgenommen werden (Abb.109 c). ^[749,750,752,753,756-762] Bei letzterem Mechanismus wird noch zwischen der sog. Ostwald- ^[763] und Direktreifung ^[760] unterschieden. ^[757,764] Bei der Ostwaldreifung ist eine Vielzahl von Kristalliten beteiligt, die Atome bewegen sich von den kleinen Kristalliten über einen Einzelatombereich hin zu den größeren Kristalliten. ^[757] Im Gegensatz dazu bewegen sich die Atome bei der Direktreifung von einem kleineren Kristallit unmittelbar zu einem benachbarten Kristallit. ^[757,764] Auch die Kombination von Partikelkoaleszenz und Atommigration ist denkbar: ^[753] Ein Metallträger-

katalysator mit breiter Partikelgrößenverteilung deckt den gesamten Größenbereich von einzelnen Atomen bis hin zu sehr großen Metallpartikeln ab. Einzelne Atome können sich bei hinreichend hoher Temperatur an der Oberfläche bewegen und von Partikeln eingefangen werden. Gleichzeitig können sich kleine Partikel ebenfalls an der Oberfläche bewegen, dabei einander oder größeren Partikeln begegnen, wobei es zur Koaleszenz kommen kann. ^[753,754] Dieser Oberflächenprozess kann diffusionskontrolliert sein, wenn die Wechselwirkung zwischen den Partikeln stark ist. Die Zeitspanne bis zum Abschluss der Koaleszenz ist in diesem Fall kurz gegenüber der Wanderungsbewegung. Geschieht andererseits die Koaleszenz zweier Partikel langsam verglichen mit der Diffusionszeit, so spricht man von Koaleszenz- oder Grenzflächenkontrolle. ^[753] Die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel ist größen-, d.h. massenabhängig. Kleinere Partikel sind mobil und werden daher früher oder später eingefangen werden. Ein weiteres Sintern kann nur noch erfolgen, wenn die verbleibenden (langsamen oder unbeweglichen) Partikel Atome emittieren, die von kleineren Partikeln zu größeren wandern, von den sie eingefangen werden. ^[753] Partikel mit einer Größe unterhalb eines kritischen Radius werden Atome abgeben, während größere Partikel mit Radien oberhalb des kritischen Werts Atome aufnehmen und wachsen. ^[753,760] Dies ist der bereits erwähnte Ostwald-Reifungsprozess. ^[763]

Sinterungseffekte können schon weit unterhalb des Schmelzpunkts der Aktivkomponente einsetzen. Es wird davon ausgegangen, dass eine Oberflächendiffusion von Metallatomen ^[7] bzw. eine Mobilität von Atomen an Defekten ^[749] bereits bei der sog. Hüttig-Temperatur ($T_{\text{Hüttig}}/K \approx 0,3 \cdot T_{\text{Schmelz}}/K$) ^[7,748,749,753,765] beginnt; für größere Metallpartikel ^[7] bzw. Metallatome aus dem Volumen ^[749] gilt analog die sog. Tammann-Temperatur ($T_{\text{Tammann}}/K \approx 0,5 \cdot T_{\text{Schmelz}}/K$). ^[7,455,740,748,749,753,754,765-767] Am Schmelzpunkt selbst ist die Mobilität der Atome dann so hoch, dass ein Flüssigphasen-Verhalten beobachtet wird. ^[749]

Hüttig- und Tammann-Temperaturen sind semi-empirische Beziehungen. ^[749] Tammann selbst definierte die Minimaltemperatur, bei dem ein Festkörper noch mit einem anderen Festkörper reagiert, über die absolute Schmelztemperatur und einem Faktor von 0,57. ^[768,769] Abhängig vom jeweiligen Autor finden sich neben den Faktoren von 0,5 (s.o.) und 0,57 ^[770] auch andere Konstanten von z.B. 0,52. ^[464,687,691,692,700,704] Für diese Arbeit relevant ist das Silbersystem ($T_{\text{Schmelz}} = 960^\circ\text{C}$); ^[740] aus den zuvor genannten Gründen finden sich in der Literatur Werte für die Tammann-Temperatur von Silber im Bereich von $T_{\text{Tammann}} = 344 \dots 370^\circ\text{C}$. ^[464,687,691,692,700,704,705,740,748,767] Oberhalb dieser Temperatur von ca. 360°C kann es während der Dauer eines typischen Experiments zu strukturellen

Veränderungen (z.B. Sinterung oder Facettierung) ^[687] am Katalysator kommen. ^[409,455] Man unterscheidet dabei - wie eingangs erwähnt - zwischen rein thermischen und reaktions-induzierten Veränderungen des Katalysators. ^[455,464]

Druckeinfluss

Nach dem Einfluss der Temperatur sollen im Folgenden nun kurz Beispiele für ein Sintern von Silberpartikeln im Niederdruckbereich zusammengefasst werden. Im Gegensatz zur Redispergierung in Sauerstoffatmosphäre finden Millar et al. ^[688] im Vakuum bei 500°C ein signifikantes Sintern des Silberkatalysators. An Ag/Graphit-Katalysatoren ^[692] wird im Bereich von 320-350°C die Mobilität von kleineren Ag-Partikeln (4-8 nm) im Vakuum beschrieben. Oberhalb von 365°C nimmt sowohl Größe als auch Anzahl der beweglichen Partikel zu. Im Gegensatz dazu hindert die Gegenwart von Wasserdampf die Partikelbeweglichkeit; Temperaturen von >400°C sind erforderlich, um Mobilität von 4 nm großen Partikeln zu induzieren. ^[692] Unabhängig von der Atmosphäre kommt es oberhalb von 615°C bei den Ag/Graphit-Katalysatoren zum weitgehenden Verlust der diskreten Partikelstruktur. ^[692] Nagy et al. ^[409] beschreiben in der Selektivoxidation von Methanol zu Formaldehyd Sintereffekte an Korngrenzen bei Temperaturen oberhalb von 300°C. Ferner wird von der Zerstörung von Facetten, Korngrenzen und Kratern an der Oberfläche durch eine Vakuumbehandlung bei 700°C berichtet; die Defektbeseitigung wird Sublimations- und Rekondensationsprozessen zugeschrieben. ^[409] Luo et al. berichten von einem Partikelwachstum an Ag/TiO₂-Modellsubstanzen im Vakuum im Temperaturbereich von -173°C bis 27°C sowie dann bei Temperaturen oberhalb von 327°C. ^[771] Auch für Ag/Al₂O₃-Modellsysteme wird ein Sintern im Vakuum bei Temperaturen oberhalb von 297°C beobachtet. ^[772] Experimente an Ag/SiO₂-iw Katalysatoren, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden, zeigen eine deutliche Druckabhängigkeit des Sinterns von Silberpartikeln; während im UHV-Bereich starkes Sintern festgestellt wurde, sind derartige Effekte im Hochdruckbereich (>10 bar) kaum ausgeprägt. ^[20] Es ist vorstellbar, dass bei hohem Druck und hoher Bedeckung von Silberpartikel und Trägermaterial die Beweglichkeit der Nanopartikel auf dem Träger eingeschränkt ist und das Sintern dadurch erschwert wird. ^[20] Abschließend sei auf *in situ*-TEM-Untersuchungen des Wachstums von Silberoxid-Nanopartikeln verwiesen; der Elektronenstrahl dient bei diesem Experiment zur Stimulation und Beobachtung des Prozesses. ^[773]

Trägereinfluss

Im Folgenden sollen Beispiele zum Sintern von Silberpartikeln auf unterschiedlichen Trägermaterialien angeführt werden. Die Temperatur, bei der entsprechende Agglomerationseffekte auftreten, unterscheidet sich mitunter erheblich.

Der Einsatz von Silber in der Wundtherapie ist bekannt, ^[774] Burell untersucht den Einfluss der Temperatur auf Kunststoff-geträgerten Silbernanopartikeln (Wundverband, 14 nm Kristallitgröße) mittels XRD, REM und XPS. ^[775] Oberhalb von 75°C wird ein Rückgang oxidischer Anteile (XRD, XPS) im Silber beobachtet, ferner kommt es zu einem merklichen Kristallitwachstum (149 nm bei 110°C). Moon et al. berichten bei der Charakterisierung von trägerfreien Ag-Nanopartikeln mittels DSC und REM von merklichem Sintern der Partikel im Temperaturbereich von 100-150°C. ^[776] Im Falle von Ag/SiO₂-Nanokompositmaterialien werden dagegen erst oberhalb von 400°C Sinterungseffekte bei den Ag-Partikeln deutlich (4 h, Umgebungsatmosphäre). ^[740] Unterhalb dieser Temperatur wird durch das SiO₂-Trägermaterial eine Agglomeration der Ag-Partikel verhindert. Auch Sun et al. ^[748] finden im Falle von Ag/SiO₂ oberhalb von 400°C eine merkliche Zunahme der mittleren Partikelgröße. Andererseits verhindert der Einsatz mesoporöser SiO₂-Träger durch die Position von Silbernanopartikeln innerhalb der Kanäle des Trägermaterials eine Zunahme der mittleren Partikelgröße erfolgreich bis hin zu Temperaturen von etwa 600°C. ^[748]

Sintern nach Sauerstoffbehandlung

Abschließend soll nun auf Sinterungseffekte eingegangen werden, die nach einer Sauerstoffbehandlung von Silberkatalysatoren beschrieben wurden. Es sollte berücksichtigt werden, dass – wie zuvor geschildert – neben der Wirkung des Sauerstoffs beispielsweise auch thermische Einflüsse möglich sind.

Qu et al. finden bei der oxidativen Vorbehandlung bei Temperaturen von 500-700°C Redispergierung, bei höherer Temperatur wird jedoch eine Agglomeration der Silberpartikel beobachtet. ^[465] An Ag/Al₂O₃ wird nach einer Sauerstoffbehandlung bei 600°C eine Vergrößerung der Ag-Partikelgrößen von 10 nm auf 50 nm beobachtet. ^[777] Goodman und Mitarbeiter berichten von einer bimodalen Silberclusterverteilung nach Sauerstoffvorbehandlung von Ag-Clustern auf einkristallinen oxidischen Substraten (SiO₂ ^[778] bzw. Al₂O₃ und TiO₂ ^[752]) bei Raumtemperatur. Diese wird durch Ostwaldreifung ^[763] hervorgerufen, d.h. einige Cluster nahmen an Größe zu, während andere sich verkleinerten. Die Modellstudie macht auch hier einen Einfluss der Wechselwirkung der Partikel mit dem

Trägermaterial deutlich: Im Falle von Al_2O_3 ist das Sintern der Silberpartikel während der oxidativen Behandlung weniger stark ausgeprägt als bei einem TiO_2 -Träger. ^[752] An anderen Ag/SiO_2 -Modellsystemen (Partikelgröße > 100nm) wird während einer Sauerstoffbehandlung bei Temperaturen von 350-400°C eine Wanderung und Agglomeration von Ag-Clustern beobachtet. ^[779] Gänzlich ohne Träger wurde die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber von Millar et al. ^[704] untersucht. Dabei wurde Ag_2O im Sauerstoffstrom von Raumtemperatur auf 700°C erhitzt. Oberhalb der Zersetzungstemperatur des Silberoxids kam es bei 510°C zur Koaleszenz der kleinen Silberpartikel und zur Ausbildung ausgedehnter Strukturen; weiteres Erhitzen in Sauerstoff auf 700°C führte zur Bildung von Silberpartikeln im 10 µm-Bereich. ^[704]

7.4.2.4 Bildung von Sauerstoffspezies

Durch die Bedeutung des Silbers in der Oxidationskatalyse (Methanoxidation bzw. Ethenepoxidierung) sind unzählige Untersuchungen zur Art der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber beschrieben worden. Obgleich Uneinigkeit in bestimmten Fragen herrscht, beispielsweise der Bedeutung molekularer vs. atomarer Sauerstoffspezies in der Ethenepoxidierung (vgl. unten), so finden sich in der Literatur doch auch übereinstimmende experimentelle Befunde. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Wird Silber bei sehr tiefen Temperaturen, d.h. niedriger als ca. -235°C, mit Sauerstoff in Kontakt gebracht, so erfolgt Physisorption von molekularem Sauerstoff. ^[431,678,780-787] Beim Erwärmen kommt es bei Temperaturen von etwa -235°C zum Übergang vom physisorbierten in den chemisorbierten Zustand. ^[678,782,783,786-790] Molekular adsorbierter Sauerstoff wird in einem Temperaturbereich von ca. -195°C bis -55°C beobachtet, ^[413,417,426,678,684,686,719,783,786-804] bevor bei Temperaturen von -125°C bis -55°C Desorption und/oder Dissoziation einsetzt. ^[413,417,678,684,719,783,787,789-791,794,798,801,803,804] Es ist fraglich, ob molekular adsorbierter Sauerstoff auch bei höheren als den bisher genannten Temperaturen an Silberoberflächen vorhanden ist und z.B. sogar eine Rolle in der Epoxidierung von Ethen spielt. Obgleich durchaus von molekular adsorbierten Hochtemperaturspezies berichtet wird – etwa in Ref. ^[805,806,807,808,809] – konnten andere Autoren diese Ergebnisse nicht reproduzieren oder bewerteten atomare Spezies als zumindest gleichbedeutend. ^[417,686,783,788,810] In neueren Studien der Ethenepoxidierung wird ebenfalls atomaren (elektrophilen bzw. nukleophilen, s.u.) Sauerstoffspezies der Vorzug gegenüber molekularen gegeben. ^[412,413,415,811] Abb.110 soll unabhängig davon die unstrittigen Schritte vom physisorbierten zum dissoziativ

adsorbierten Zustand des Sauerstoffs an Silberoberflächen verdeutlichen. Wird die Temperatur weiter erhöht, so erfolgt bei ca. 285-325°C die assoziative Desorption der atomaren Sauerstoffspezies. [401,413,417,678,684,686,717,719,783,786,788,791,793-795,798,800-806,812-816]

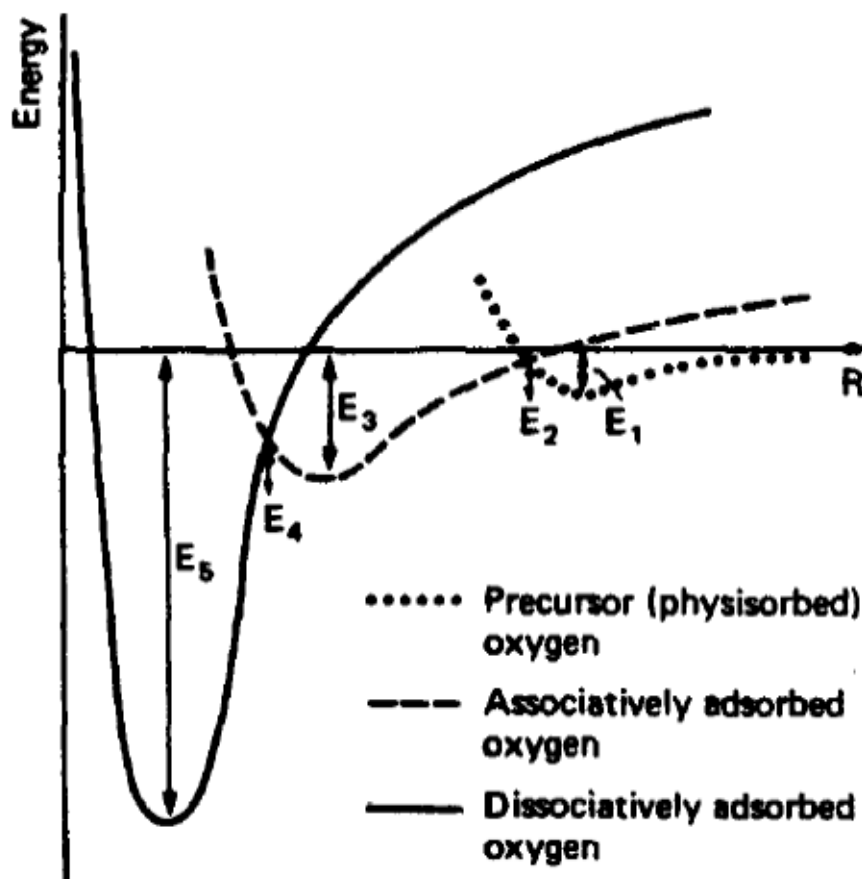


Abb.110 Potentialdiagramm der Sauerstoffadsorption an Silber; entnommen aus Ref. [782]

Auch die Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur führt zur dissoziativen Adsorption. [793,814,817] Neben den zuvor genannten O₂-Adsorptionsversuchen unterhalb bzw. bei Raumtemperatur sind bedeutende Unterschiede nach Adsorption von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur unter Atmosphärendruck beschrieben worden. Nach traditioneller TPD-Nomenklatur werden drei atomare Sauerstoffspezies [408,409,413,455,461,679,687,700,703,786,813,818-829] unterschieden: Oberflächlich am Silber adsorbierte Sauerstoffspezies mit einer Desorptionstemperatur von ca. 325°C werden als O_α bezeichnet. O_α-Spezies katalysieren die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd, sie sind jedoch starke Nukleophile und neigen daher zur Totaloxidation. [408,409] Wird Silber bei Raumtemperatur mit Sauerstoff in Kontakt

gebracht, so erfolgt neben der Bildung von O_α an der Oberfläche auch der langsame Einbau von Sauerstoff in das Silbervolumen. ^[454,679] Im Silbervolumen gelöster Sauerstoff desorbiert im Temperaturbereich von 375-475°C und erhält die Bezeichnung O_β . Diese Spezies besetzt Oktaederlücken im Silbergitter, wobei letztere eine nahezu ideale Größe für O_β aufweisen und nur eine geringfügige Änderung der Atomabstände des Silbers beobachtet wird. ^[678,679,818,830,831] Durch O_β bleiben neben den strukturellen auch die elektronischen Eigenschaften des metallischen Silbers weitgehend unbeeinflusst. ^[20,678,679] Da O_β im Silbervolumen gelöst ist, kann diese Spezies nicht unmittelbar an Reaktionen (z.B. Formaldehydsynthese oder Ethenepoxidierung) teilnehmen. ^[409,830,831] Im Silber gelöster Sauerstoff (O_β) kann durch Erwärmen in O_α umgewandelt werden, daneben kommt es zu einer nachfolgenden partiellen Desorption. Andererseits erfolgt in Abwesenheit von O_β eine Einlagerung aus sauerstoffbedeckten Silberoberflächen (O_α) in das Volumen. ^[679,822] Beide atomare Spezies sind somit ineinander umwandelbar.

Schließlich wird noch eine dritte atomare Spezies, O_γ , beobachtet, die eine noch höhere Desorptionstemperatur von ca. 575°C aufweist. Es ist zu beachten, dass die Zersetzungstemperatur von Ag_2O bei diesen Temperaturen bei weitem überschritten wurde (Tabelle 24); Hochtemperatur-Sauerstoffspezies im Silber sind daher von besonderer Bedeutung, denn Ag ist trotz hoher Temperaturen in der Oxidationskatalyse aktiv. So findet beispielsweise die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd bei Temperaturen oberhalb von 500°C statt. ^[409] Im Vergleich zu O_β ist O_γ ein stärker wechselwirkender atomarer Sauerstoff mit hoher Elektronendichte, der in der obersten Schicht der Silberoberfläche eingebettet ist. ^[413,461,821] Die Sauerstoffatome besetzen hierbei Silberpositionen des Gitters. ^[408,455,830] Es wird angenommen, dass die Bildung von O_γ durch Wanderung von im Silbervolumen gelöstem Sauerstoff (O_β) hin zur Oberfläche erfolgt. ^[455,703,730,813,818,820,823,824] O_γ weist mit ca. 529 eV eine ähnliche O 1s-Bindungsenergie wie Ag_2O auf (vgl. Tabelle 24), besitzt jedoch eine andere elektronische Struktur als Ag_2O . ^[808] O_γ ist u.a. an der oxidativen Kupplung von Methan und der Selektivoxidation von Methanol zu Formaldehyd beteiligt; in Übereinstimmung mit seiner Aktivität zur Eliminierung von Wasserstoffatomen von Methanol werden ihm Lewis-basische Eigenschaften zugeschrieben. ^[404,408,413,679,818,820] Anders als O_α ist O_γ fester im Silber gebunden und katalysiert nur die Selektivoxidation zu Formaldehyd, nicht aber die Totaloxidation des Methanols. ^[409] O_γ führt zur Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd und H_2 , O_α hingegen zur oxidativen Dehydrierung des Methanols zu Formaldehyd und

Wasser. Es ist weiterhin zu beachten, dass O_γ katalytisch wirkt, wohingegen O_α in stöchiometrischen Mengen verbraucht wird. [404,408] Dies ist interessant im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd unterstöchiometrisch in Sauerstoff verläuft. [409,411,786,820,821]

Abschließend sollen im Zusammenhang mit der Epoxidierung von Ethen an Silberkatalysatoren noch zwei weitere Sauerstoffspezies beschrieben werden. Durch die O 1s-Bindungsenergie können nukleophiler Sauerstoff [412-415,417,418,686,788,792,807,808,811,819,826,830-843] (O_{nukl} : 528,3 eV) und elektrophiler Sauerstoff [412-415,417,418,808,811,819,826,830,831,834,837-844] (O_{elek} : 530,5 eV) unterschieden werden. Je nach Autor wird nukleophiler Sauerstoff gelegentlich auch „ionischer“ oder „oxidischer“ Sauerstoff genannt, für elektrophilen Sauerstoff wird synonym die Bezeichnung „kovalent“ verwendet. Abhängig von der jeweiligen Spezies kommt es entweder zu einem nukleophilen Angriff auf die C-H-Bindung und in der Folge zur Totaloxidation des Ethens oder zu einer elektrophilen Addition des Sauerstoffs an die C=C-Doppelbindung und einer Epoxidierung des Ethens. [417,418,840] Um eine möglichst gute Annäherung von O an die C=C-Doppelbindung zu gewährleisten, sollte die Elektronenwolke des elektrophilen Sauerstoffs kontrahiert sein; eine Beurteilung von „nukleophil“ und „elektrophil“ nach dem Ladungszustand von O ist hingegen kritisch zu sehen. [845] Es wird angenommen, dass die Epoxidierung von Ethen nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [846,847] verläuft. Dabei ist neben Ethen, das an durch nucleophilen Sauerstoff hervorgerufenen $Ag^{\delta+}$ -Zentren adsorbiert, auch eine adsorbierte elektrophile Sauerstoffspezies, die an die C=C-Doppelbindung übertragen wird, beteiligt. [831,834,839,841] Die höchsten Ausbeuten an Ethenoxid werden bei ähnlichen Konzentrationen der elektrophilen und nukleophilen Spezies erzielt, [831] die Akkumulation von O_β und O_γ hingegen führt zur einer zur Desaktivierung des Katalysators. [830] Es sei darauf hingewiesen, dass sich der Prozess der Ethenepoxidierung grundlegend vom dem der Methanoxidation dahingehend unterscheidet, dass stöchiometrische Mengen an Sauerstoff (O_{elek}) ins Ethen transferiert werden müssen. [786] O_γ wirkt in der selektiven Oxidation von Methanol zu Formaldehyd katalytisch, während dort O_α ebenfalls stöchiometrisch verbraucht wird. Anhand des Beispiels der Ethenoxidation kann man auch die Bedeutung von *in situ*-Charakterisierungsmethoden erkennen: Beide aktive Sauerstoffspezies waren nur unter Reaktionsbedingungen nachweisbar. [830,831] Tabelle 24 soll die wesentlichen Merkmale der zuvor beschriebenen vielfältigen Sauerstoffspezies und ausgewählter Referenzstrukturen zusammenfassen.

Tabelle 24 Charakteristika verschiedener Sauerstoffspezies in Silberkatalysatoren

Spezies	Bildung	Zerstörung	Charakteristika	Ref.
O ₂ (ph.)	<-235°C	>-235°C	physisorbierte O ₂ -Moleküle	a
O ₂ (ch.)	>-235°C	-125°C bis -55°C	chemisorbierte O ₂ -Moleküle	b
O _α	>-125°C	285-350°C	Oberflächenspezies 530,0-530,6 eV *** / 954 cm ⁻¹ # „nukleophil“; Neigung zur Totaloxidation	c
O _β	>25°C	>375°C	Im Silbervolumen gelöste Spezies 530,3-531,2 eV *** / 630 cm ⁻¹ # besetzt Oktaederlücken, keine elektronische und strukturelle Beeinflussung von Ag	d
O _γ	>475°C	>575°C	Oberflächennahe Spezies 528,9-529,5 eV *** / 800 cm ⁻¹ # Lewis-basisch; selektiv oxidierend	e
O _{nukl}	125-325°C	ca. 300°C	Teil einer Ag ₂ O-ähnlichen Oberflächenschicht 528,1-528,5 eV *** EO: Neigung zur Totaloxidation, aber: Generierung von Ag ^{δ+} -Adsorptionsplätzen	f
O _{elek}	25°C	150°C	elektrophile Oberflächenspezies 530,0-530,5 eV *** EO: Wird an C=C übertragen	g
Ag ₂ O	-	ca. 350°C*	528,9-529,1 eV *** O besetzt Tetraederlücken (2/8)	h
Ag ₂ CO ₃	-	195-235°C**	529,9-530,6 eV ***	i
AgNO ₃	-	445°C	532,1 eV ***	[819,848]

ph.: physisorbiert ch.: chemisorbiert EO: Ethenoxidation # Raman-Shift
 * beginnend bei 225°C, vollst. bei 425°C ** in CO₂-Atm. bis ca. 275°C *** Bindungsenergie O 1s

a: Ref. [431,678,780-787,789,790]

b: Ref. [413,417,426,678,684,686,719,783,786-804]

c: Ref. [401,408,409,413,417,454,455,461,678,679,684,686,687,700,703,717,719,783,786-791,793-795,798,800-806,812-816,818-829]

d: Ref. [408,409,413,454,455,460,461,678,679,687,700,703,786,813,818-831]

e: Ref. [408,409,413,455,460,461,679,687,700,703,786,813,818-830,848,849]

f: Ref. [412-415,417,418,686,788,792,807,808,811,819,826,830-843]

g: Ref. [412-415,417,418,808,811,819,826,830,831,834,837-844]

h: Ref. [678,679,703,808,819,823,824,848,850-860]

i: Ref. [678,686,807,836,851,852,854,858,861-867]

7.4.2.5 Restrukturierung der Silberoberfläche

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Veränderungen hinsichtlich der Partikelgröße kann eine Sauerstoffbehandlung des Silbers auch dessen Oberflächenmorphologie verändern. Neben morphologischen Veränderungen einer Katalysatoroberfläche durch eine dort ablaufende Reaktion („catalytic etching“) ^[868,869,870] werden strukturelle Veränderungen bei erhöhten Temperaturen („thermal etching“) ^[869,870,871] im Vakuum oder in inerten Atmosphären unterschieden (vgl. auch 7.4.2.3). ^[699]

Schon früh wurde erkannt, dass eine Facettierung der Silberoberfläche in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt; eine thermische Behandlung in Stickstoff bzw. Wasserstoff führt im Gegenzug wieder zu einer ebenen Fläche. ^[693,694,872-877] Melle et al. beschreiben die Facettierung kugelförmiger Silberkristalle nach einer Luftbehandlung bei Temperaturen von 400-700°C. ^[878] Plischke und Vannice diskutieren neben einer möglichen Redispergierung nach unterschiedlichen Vorbehandlungen bei 300-500°C (O₂, H₂) auch eine Facettierung der Silberoberfläche. ^[463] Morphologische Veränderungen an einer ursprünglich glatten Silberfolie durch eine Sauerstoffvorbehandlung bei ca. 800°C (2 h; 1 bar O₂) werden von Ertl und Mitarbeitern ^[678] beschrieben. REM-Aufnahmen verdeutlichen eine Zunahme der Oberflächenrauheit durch die sauerstoffinduzierte Facettierung. Auch die Behandlung einer polykristallinen Silberfolie in 100 mbar O₂ bei ca. 650°C für 7 h führt zur Bildung flacher Stufen und Facettierung der Probe. ^[699] Die sauerstoffinduzierte Restrukturierung von Ag(111)-Oberflächen wird bei Temperaturen oberhalb von 525°C und Atmosphärendruck beobachtet. ^[857] Es kommt zur Einbettung von Sauerstoffatomen in die Silberoberfläche und zu einer geringfügigen Gitteraufweitung der obersten Oberflächenschicht. Der Einfluss der Temperatur auf Restrukturierung der Silberoberfläche nach Sauerstoffbehandlung wird von Ertl und Mitarbeitern ^[813] untersucht. Die ursprünglich sehr glatte Ag(111)-Oberfläche verändert sich nach O₂-Behandlung bei etwa 200°C nur wenig. Wird die Oberfläche hingegen Sauerstoff bei ca. 500°C ausgesetzt, so kommt es zu einer sauerstoffinduzierten Restrukturierung der Oberfläche. Die morphologischen Veränderungen der Oberfläche sind verbunden mit der Bildung der O_γ-Sauerstoffspezies; der Zusatz geringer Mengen Wasserdampf zur Sauerstoffatmosphäre erleichtert die Restrukturierung. ^[703,813] O’Handley et al. finden ebenfalls eine erhöhte Oberflächenrauheit, wenn während der Abscheidung von Silberfilmen bei Raumtemperatur Sauerstoff bzw. H₂O zugegen ist. ^[879] Ertl und Mitarbeiter beobachten darüber hinaus die sauerstoffinduzierte Erhöhung der Oberflächenrauheit an Ag(111) und Ag(110) bei Temperaturen von etwa 525°C und charakterisieren die Sauerstoffspezies mit Hilfe der Ramanspektroskopie. ^[460] Millar et al. diskutieren eine

Rekonstruktion von Silberebenen nach Sauerstoffbehandlung bei 500°C durch die Bildung von oberflächennahen Sauerstoffspezies; eine länger andauernde O₂-Behandlung bei dieser Temperatur führt zur Partikelfragmentation.^[688] Auch Herein et al. untersuchen die Facettierung von Silberfolien nach Luft- bzw. O₂-Behandlung bei etwa 800°C mit Rasterkraftmikroskopie und REM.^[786] Weiterhin wird betont, dass Spuren von Sauerstoff - selbst in hochreinen Gasen - bei 750°C zur Facettierung einer polykristallinen Silberfolie führen können.^[455] REM-Aufnahmen der entsprechenden Proben belegen dies eindrucksvoll. Das Dosieren von Sauerstoff bei 300°C, also unterhalb der Tammann-Temperatur (vgl. 7.4.2.3) des Silbers von ca. 360°C, führt dagegen zu keinen morphologischen Veränderungen der Oberfläche; die Temperatur von 300°C ist vermutlich nicht hoch genug, um einen ausreichenden Massentransfer von Silber zu gewährleisten.^[455] Qu et al. berichten von einer Oberflächenrestrukturierung von Ag/SiO₂ und der Bildung von oberflächennahen Sauerstoffspezies nach einer Sauerstoffvorbehandlung bei 500°C.^[464,689] Es wird diskutiert, dass sich die mittlere Koordinationszahl der Silberatome erniedrigt und dadurch mehr Oberflächenatome zur Verfügung stehen.^[463,689] Schmid et al. beschäftigen sich in einer experimentellen und theoretischen Studie mit der sauerstoffinduzierten Restrukturierung von Ag(111).^[880] Nagy und Mestl^[404] beschreiben die Erhöhung der Oberflächenrauheit von Silberkatalysatoren unter Sauerstoffeinfluss bei Temperaturen oberhalb von 500°C; bei noch höheren Temperaturen (700°C) ist ein höheres Sauerstoffpotential nötig, um das Ausmaß der bei tieferen Temperaturen entstandenen Facettierung beizubehalten. Sauerstoffinduzierte Facettierung und deren Beseitigung durch thermische Rekonstruktion konkurrieren; bei erhöhter Temperatur dominieren thermische Rekonstruktionsprozesse.^[404] Waterhouse et al. untersuchen die morphologischen Veränderungen der Oberfläche von Elektrolytsilber unter Sauerstoffeinfluss bei 650°C; in den REM-Aufnahmen ist die Facettierung der Oberfläche deutlich erkennbar.^[687] Ozcomert et al. charakterisieren die Facettierung an Ag(110) in Echtzeit mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur; während der Messung werden geringe Mengen Sauerstoff zudosiert.^[881] Die scheinbar niedrige Temperatur, bei der hier die Restrukturierung stattfindet, wird durch die Vorbehandlung relativiert. Während der Kristallreinigung (325°C) wurde vermutlich Sauerstoff im Volumen gelöst, der während der Messung im Hochvakuum an die Oberfläche gelangt und die Restrukturierungen auslöst.^[821] An Silberclustern (750 nm) wird ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen (ca. 300°C) eine raue Oberfläche nach oxidativer Behandlung in Luft oder Sauerstoff beschrieben.^[779] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Allgemeinen für die Restrukturierung der Silberoberfläche in Sauerstoff hohe Temperaturen von ca. 500°C erforderlich sind. Es wurde

jedoch auch erwähnt, dass beispielsweise Wasserdampf die Restrukturierung erleichtert. ^[703,813] Im Falle der Acroleinhydrierung sind geringe Mengen an H₂O immer zugegen, da Acrolein 3% Wasser als Stabilisator enthält (Fluka, Prod.-No.01679). Daneben wurde bereits im Stand der Wissenschaft darauf hingewiesen, dass bei der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen häufig Aldolkondensations-Nebenreaktionen beschrieben worden sind. Hierbei werden *in situ* ebenfalls geringe Mengen an Wasser gebildet, gleiches gilt für eine Dehydratisierung ^[631,882-888] von Allylalkohol. Weitere Hinweise darauf, dass subsurface Sauerstoff (O_s) auch ohne eine Hochtemperaturbehandlung in einer oxidativen Atmosphäre an bereits existierenden Stufen eines Silberpartikels vorkommt, liefert eine kombinierte HRTEM- und DFT-Studie von Schlögl und Mitarbeitern. ^[461,462] Dabei wurde ein 9Ag/SiO₂-iw-Katalysator charakterisiert, wie er auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Aufgrund des beobachteten verringerten atomaren Abstands der zwei äußeren Silberlagen wird vermutet, dass subsurface-Sauerstoff unter die erste Ag-Atomlage der Stufe wandern kann. ^[461,462] Auch andere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Frage des Sauerstoffseintritts in Silber, die Bedeutung von Korngrenzen und Defekten wird diskutiert. ^[409,688,700-702,705,874,875,889-891] Die Bildung von subsurface-Sauerstoff scheint von einer Facettierung der Silberoberfläche begleitet zu sein. ^[408,409,455,461,704,813,821,857] Hierbei ist nicht geklärt, ob die Diffusion des oberflächennahen Sauerstoffs zu einer Rekonstruktion des Silbers und damit der Facettierung führt, oder ob Facettierung die Energiebarrieren für die Sauerstoffdiffusion erniedrigt und damit die Bildung von Subsurface-Sauerstoff fördert. ^[461]

7.4.2.6 Elektronische Beeinflussung

Für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von Silberkatalysatoren durch eine Sauerstoffvorbehandlung. Wie zuvor dargelegt worden ist, führen Ag^{δ+}-Zentren an der Oberfläche der Silberkatalysatoren zu einer verstärkten Adsorption von Ethen, CO, Alkoholen und anderen Molekülen. Durch *ex situ*-, ^[355] *in situ*- XRD-Messungen ^[734] und *in situ*-EXAFS-Experimente ^[32] konnte nachgewiesen werden, dass die Volumenstruktur von Katalysatoren, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden, nach Luftvorbehandlung metallischem Silber entspricht. Eine *ex situ*-Charakterisierung mittels Augerspektroskopie ^[20,235] hat jedoch gezeigt, dass selbst ein konventionell bei 325°C in Wasserstoff reduzierter Silberkatalysator nicht vollständig metallisch vorliegt. Der oxidische Anteil wird durch oxidative Vorbehandlung ausgeprägter, eine nachfolgende erneute Reduktion vermindert diesen Anteil, der Zustand vor der Oxidation

wird jedoch nicht erreicht. ^[20,235] Welche der weiter oben aufgeführten Sauerstoffspezies für die Veränderungen des Silberkatalysators verantwortlich ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Es ist bekannt, dass die Bildung von O_γ gewöhnlich erst bei Sauerstoffbehandlung bei erhöhten Temperaturen (Tabelle 24) erfolgt. In einer kombinierten HRTEM- und DFT-Studie ^[461,462] finden sich Hinweise darauf, dass subsurface Sauerstoff (O_γ) ohne eine Hochtemperaturbehandlung in einer oxidativen Atmosphäre an bereits existierenden Stufen eines Silberpartikels vorkommt. Andererseits konnten XPS-Messungen nach einer Wasserstoffbehandlung eines oxidierten Ag-Katalysators weder O_γ noch ein Oberflächenoxid nachweisen. ^[20,235] Es wird daher vermutet, dass sich Sauerstoff während der oxidativen Vorbehandlung im Silber gelöst hat und für die veränderten Auger-Parameter verantwortlich ist. ^[235] Im Silber gelöster Sauerstoff wäre durch die nachfolgend angewendeten reduktiven Bedingungen nicht zu entfernen gewesen (vgl. Abschnitt 7.3); es wird weiterhin vermutet, dass während der O_2 -Behandlung gebildeter oberflächennaher Sauerstoff zu einer partiellen positiven Ladung der Silberatome an der Oberfläche führt. ^[235] Es sei angemerkt, dass im Silbervolumen gelöster Sauerstoff (O_β) die elektronischen Eigenschaften des Silbers weitgehend unbeeinflusst lässt; ^[20,678,679] O_β stellt jedoch ein geschütztes (vgl. Ref. ^[409,830,831]) Reservoir an Sauerstoff innerhalb des Silbers da. ^[455,678,703,813,818,820,823,824] Die Inkorporation von (oberflächennahen) Sauerstoffspezies kann zu einer elektronischen Beeinflussung von Silberoberflächenatomen (elektronenarme Adsorptionsstellen) führen. ^[1,20,235] Eine Beteiligung der hochreaktiven O_{nuc} -Spezies an der Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen an Silberkatalysatoren erscheint nach Ref. ^[412,413,415,838] nicht wahrscheinlich; dort fand bereits eine Reaktion mit Hintergrund-Gasen wie Kohlenwasserstoffen, H_2 und CO statt.

Von besonderer Bedeutung sind veränderte elektronische Eigenschaften der Silberkatalysatoren ebenfalls hinsichtlich der Wasserstoffaktivierung. Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden. Es ist bekannt, dass die Dissoziation von Wasserstoff an reinen Silberoberflächen ein endothermer Prozess ist; ^[419,420,421,422] für die schwache Wechselwirkung von Silber mit Wasserstoff wird im Allgemeinen das gefüllte d-Band des Silbers verantwortlich gemacht. ^[20,433,434,892,893] Die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit einem Metall kann wie folgt verstanden werden: ^[894,895] Zunächst kommt es zu einer Wechselwirkung der H 1s-Orbitale mit Metall-s-Elektronen. Im Falle von Übergangs- und Edelmetallen muss die Wechselwirkung des bindenden Zustands mit den Metall-d-Elektronen ebenfalls berücksichtigt werden. ^[894,895] Es kommt zur Bildung von bindenden und antibindenden H-d-Zuständen (Abb.111). Abhängig von der Position des Fermi-Niveaus

relativ zum d-Band-Zentrum (Abb.111) ist das antibindende H-d-Orbital entweder leer (Übergangsmetalle) oder gefüllt (Edelmetalle).^[894,895] Im Falle von Edelmetallen wird die H-Metall-Bindung demnach geschwächt.^[894]

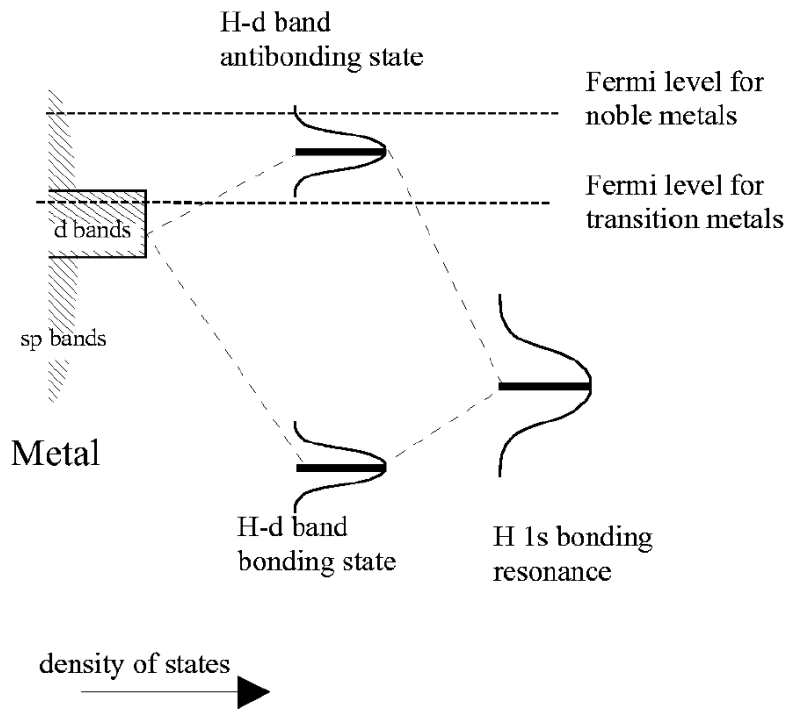


Abb.111 Schema zur Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit Übergangs- bzw. Edelmetalloberflächen. Entnommen aus^[894]

Es stellt sich die Frage, wie subsurface-Sauerstoff die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silber beeinflussen kann. Xu et al.^[423] untersuchen die durch oberflächennahen Sauerstoff veränderte Reaktivität von Ag(111) anhand von theoretischen Rechnungen. Durch Anwesenheit von subsurface-Sauerstoff kommt es zu einer Anhebung des d-Band-Zentrums in Richtung des Fermi-Niveaus; die Dissoziation von O₂, NO und H₂ wird erleichtert.^[423] In einer DFT-Studie beschreiben Mohammad et al.^[424] ähnliche Ergebnisse. Der Einfluss von subsurface-Sauerstoff auf die d-Band-Breite wird in^[720] diskutiert. Es sei erwähnt, dass eine kleine Partikelgröße das d-Band-Zentrum ebenfalls anheben kann.^[20,896,897] Dies ist hinsichtlich einer Redispergierung der Silberpartikel durch eine Sauerstoffbehandlung interessant. Eine oxidative Vorbehandlung von Silberkatalysatoren, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, führte zu einer deutlichen Verringerung der mittleren Partikelgröße von 7,5 nm auf 4,7 nm.^[20,235] Eine Sauerstoffbehandlung kann somit auch indirekt die Lage des d-Bands beeinflussen. Neben dem Vorhandensein von elektropositiven Ecken und Kanten wird auch eine aktivierte Adsorption durch thermische d-s-Promotion diskutiert.^[20,434,456,898]

7.5 Konsekutive oxidative und reduktive Vorbehandlung

Obgleich ein oxidativer bzw. reduktiver Vorbehandlungsschritt – wie zuvor beschrieben – schon allein zu komplexen Veränderungen am Katalysator führt, finden sich durchaus Beispiele einer kombinierten H_2 - und O_2 -Vorbehandlung an Silberkatalysatoren. ^[689,899] So wurde u.a. von einer erhöhten Sauerstoff-Chemisorptionsfähigkeit von Silberkatalysatoren nach Oxidations-/Reduktionszyklen berichtet. ^[404,463,689,698] Da bereits bei den Einzelschritten der Vorbehandlung, d.h. H_2 oder O_2 , unterschiedliche Ergebnisse beschrieben wurden, überrascht es nicht, dass dies bei der Kombination der Schritte anders ist. So gehen Plischke und Vannice ^[463] davon aus, dass der Oxidationsschritt zu einer Spreitung der oxidischen Phase auf dem Träger führt, wohingegen der nachfolgende Reduktionsschritt zur Bildung kleinerer Partikel (niedrige Reduktionstemperatur) führt. Erst die Reduktion bei erhöhten Temperaturen führt zur Agglomeration der Partikel. ^[463,689] Umgekehrt wird von anderen Autoren an Ag/Zeolith-Katalysatoren eine Agglomeration von Ag-Clustern in H_2 und eine Redispergierung in O_2 beobachtet. ^[690] Letztere Untersuchungen liefern auch ein – aus verständlichen Gründen seltenes – Beispiel zum simultanen Einsatz von H_2 und O_2 . Dabei wurde im Bereich von 300-640°C eine Abnahme der Ag-Clusteranzahl festgestellt. ^[690] Die Einschleusung geringer Mengen Sauerstoff in die Reaktionsatmosphäre (Wasserstoff) erwies sich in der Selektivhydrierung von Acrolein als positiv im Hinblick auf die Selektivität zu Allylalkohol. ^[1,235]

Bei der Charakterisierung von Katalysatoren, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden, konnte bei ausschließlich oxidativer Vorbehandlung (Luft) eine deutliche Verringerung der mittleren Partikelgröße von 7,5 nm auf 4,7 nm (TEM) festgestellt werden. ^[20,235] Gleichzeitig wurde eine stark erhöhte Aktivität bei verminderter Selektivität zu Allylalkohol beobachtet (Tabelle 23). Im Gegensatz dazu wurde bei einem konsekutiven Luft(250°C)/ H_2 (325°C)-Zyklus eine deutlich erhöhte Selektivität zu Allylalkohol (8 Prozentpunkte auf $S = 51\%$) bei marginal erhöhtem Umsatz (+3 Prozentpunkte auf $X = 51\%$) gefunden. Von besonderer Bedeutung ist die Nachhaltigkeit der O_2 -Behandlung; trotz nachfolgender Reduktion verbleibt eine positive Beeinflussung des katalytischen Verhaltens gegenüber einem nur reduktiv vorbehandelten Katalysator. Die gleiche nachhaltige Wirkung einer Sauerstoffbehandlung fand sich bei Niederdruckexperimenten (TAP, vgl. 5.2.3) an trägerfreiem Ag und bei den DSC-Untersuchungen zur Wasserstoffadsorption bei Normaldruck an Ag/SiO₂-Katalysatoren (s. Abschnitt 5.1.3). Es konnte jeweils trotz einer nachfolgenden Reduktion eine verstärkte Wechselwirkung mit H_2 nachgewiesen werden. Auch die Untersuchungen von Qu et al. ^[689]

bestätigen eine verstärkte Aktivität von Ag/SiO₂ in der CO-Oxidation nach Oxidation und nachfolgender Reduktion in H₂ (<300°C). Von den Schwierigkeiten Sauerstoff wieder aus dem Silber zu entfernen ist bereits im Abschnitt der H₂-Vorbehandlung (vgl. 7.3) berichtet worden. Auch für andere Systeme sind Oxidations/Reduktions-Vorbehandlungszyklen mit ähnlichen Auswirkungen beschrieben worden, u.a. für Ni/Al₂O₃,^[764,900,901] Ni/SiO₂,^[901] Ir/SiO₂,^[902,903] Rh/SiO₂,^[903] Rh/Al₂O₃^[903] und Pd/Al₂O₃.^[904]

7.6 Reaktion

7.6.1 Reaktionsinduzierte Veränderungen

Nachdem die Vorbehandlung mit all den zuvor beschriebenen Veränderungen am Katalysator abgeschlossen ist, wird der Katalysator nun den Reaktionsbedingungen der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen ausgesetzt. Doch noch immer nicht kann auf die eigentliche Reaktion an der Katalysatoroberfläche eingegangen werden. Ein Katalysator wird sich unter den Reaktionsbedingungen durch die Gegenwart aller beteiligten Spezies mitunter erneut verändern. Eindrucksvoll wird dies - wie bereits erwähnt - durch die morphologischen Veränderungen beispielsweise bei der Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Silberkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C deutlich.^[409,700,701,704-707] Die Gegenwart von Methanol allein ist nicht ausreichend für die Bildung von Löchern an der Katalysatoroberfläche;^[705,706] auch eine alleinige Sauerstoff- bzw. thermische Behandlung führt zu anderen strukturellen Veränderungen am Katalysator (s. Abschnitt 7.4). Es handelt sich daher um reaktionsinduzierte morphologische Veränderungen der Katalysatoroberfläche. Als weiteres Beispiel seien hier auch die strukturellen Veränderungen einer Silberoberfläche genannt, die durch eine an ihr ablaufende oxidative Kupplung von Methan verursacht werden.^[408] Diese Beispiele verdeutlichen, dass zum Verständnis der ablaufenden katalytischen Vorgänge eine *in situ*-Charakterisierung der Katalysatoren unerlässlich ist. Der Zustand vor der Reaktion muss – selbst bei *in situ*-Vorbehandlung des Katalysators – nicht zwangsläufig dem während der ablaufenden Reaktion entsprechen. Andererseits kann eine Charakterisierung von Proben nach der Reaktion - selbst bei kontrolliertem Transfer - nicht garantieren, dass alle während der Reaktion vorhandenen Spezies erhalten bleiben. Hier sei an das bereits genannte Beispiel der Epoxidierung von Ethen an Silberkatalysatoren erinnert. Die an der Katalysatoroberfläche während der Reaktion gebildeten Spezies sind hochreaktiv und *ex situ* nicht nachzuweisen.^[830,831]

Auch für den Fall der Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen an Silberkatalysatoren deuten experimentelle Befunde darauf hin, dass es beim Kontakt mit der Reaktionsatmosphäre zu Veränderungen am Katalysator kommt. Bei der selektiven Hydrierung von Acrolein im Niederdruckbereich wird eine deutliche Induktionsperiode in der Allylkoholbildung beobachtet. ^[1,20,235] So wurde nach 21 min Reaktionszeit eine höhere Selektivität zu Allylkohol festgestellt als nach 3 min. Bei einer weitgehend fehlenden Folgereaktion zu 1-Propanol fand die Erhöhung der Selektivität zu Allylkohol auf Kosten der Selektivität zu Propanal statt. ^[1,20] Es wird daher vermutet, dass während der ersten Reaktionsminuten Prozesse ablaufen, die die selektivitätssteuernden Eigenschaften des Silberkatalysators verändern; die einsetzende Bildung von Allylkohol deutet daraufhin, dass sich bestimmte „aktive Zentren“ erst in Reaktionsatmosphäre bilden. ^[20] Es wird vermutet, dass die Induktionsperiode bei höheren Drücken stark verkürzt ist und auf Grund der Zeitauflösung des Experiments (> 10 min) nicht erfasst wird. ^[20] In diesem Zusammenhang sind auch *in situ*-EXAFS-Messungen an Ag-In/SiO₂-Katalysatoren interessant. Sie deuten darauf hin, dass Acrolein im Reaktionsgemisch oxidativ wirken kann; Indium liegt unter Reaktionsbedingungen oxidisch vor, während es in Wasserstoff allein als nahezu metallisch charakterisiert wird. ^[1,20,32] Im Einklang mit diesen Befunden wurde während der Selektivhydrierung von Acrolein von geringen Mengen ($S \approx 1\%$) an Kohlenwasserstoffen (C2-C3) im Produktstrom berichtet. ^[1,20,235] Es wird eine struktursensitive Desoxygenierung des Acroleins an Fehlstellen bzw. niedrig koordinierten Atomen an Ecken und Kanten vermutet. ^[20,905] Auch eine Desoxygenierung von Allylkohol zu Propen und einer adsorbierten Sauerstoffspezies an Cu(110) bei etwa 120°C ist bekannt. ^[264] Es wird diskutiert, dass der abgespaltene Sauerstoff analog zu einer O₂-Vorbehandlung gelöst und die Selektivität durch die Bildung oberflächennaher Sauerstoffspezies verändert wird; dies wäre im Einklang mit der in der Induktionsphase ansteigenden Selektivität zu Allyl-alkohol. ^[1,20] Die gebildete Sauerstoffspezies muss überwiegend katalytisch wirken, da die Menge an Zersetzungsprodukten in den katalytischen Experimenten zu gering ist, um stöchiometrisch reagierende Sauerstoffspezies nachliefern zu können. ^[20] Obgleich theoretische Rechnungen ^[424] in Gegenwart einer Sauerstoffquelle auf eine erleichterte Wasserstoffaktivierung hindeuten, scheint dieser Mechanismus durch die experimentellen Befunde nicht wahrscheinlich. ^[20] Man vergleiche hier auch die Diskussion zu stöchiometrisch reagierenden (O_α) bzw. katalytisch wirkenden (O_γ) Sauerstoffspezies bei der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd (s. 7.4.2.4). Neben einer

Desoxygenierung finden sich auch Beispiele für eine Decarbonylierung des Acroleins ^[81,85,357,627,886,906] oder des Allylalkohols. ^[627,631,886] Bei anderen Carbonylverbindungen wird diese Zersetzungsreaktion ebenfalls beobachtet, z.B. bei Crotonaldehyd ^[72,81,85,133,213] oder 3-Methylbutanal (Hydrierung von 3-Methyl-2-Butenal). ^[907] Neben den Vorstellungen zur Veränderung der Selektivität zu Allylalkohol während der Induktionsphase durch Desoxygenierungsreaktionen kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass H₂O-Spuren eine Rolle während der Induktionsphase spielen. ^[20] Wie bereits erwähnt enthält Acrolein ca. 3% Wasser als Stabilisator (Fluka, Prod.-No.01679), als Nebenreaktionen können Aldolkondensationen (vgl. Stand der Wissenschaft und Technik) auftreten und auch die Dehydratisierung von Allylalkohol ^[631,882-888] kann zur Gegenwart von Wasser im Reaktionsgemisch beitragen.

Einen weiteren klaren Hinweis auf Modifikationen an den Silberkatalysatoren bei Kontakt mit der Reaktionsatmosphäre liefert die veränderte mittlere Partikelgröße nach dem Einsatz der Proben (5Ag/SiO₂) in der Katalyse. Unabhängig davon, ob (I) nur reduktiv (325°C), (II) reduktiv (325°C) und oxidativ (250°C) oder (III) reduktiv (325°C), oxidativ (250°C) und reduktiv (250°C) vorbehandelt wurde, ergaben sich nach Einsatz in der Katalyse mittlere Partikelgrößen von ca. 11 nm. ^[20,235] Vor der Reaktion wurde für die nur reduktiv vorbehandelte Probe (I) eine mittlere Partikelgröße von 7,5 nm, für die reduktiv und anschließend oxidativ vorbehandelte Probe (II) wurde ein Wert von 4,7 nm bestimmt. ^[20,235]

Eine Änderung der mittleren Partikelgröße unter Reaktionsbedingungen kann mehrere Ursachen haben (vgl. Vorbehandlung): Neben rein thermischem Sintern spielen Druck und Art der die Silberpartikel umgebenden Atmosphäre eine wichtige Rolle. Die positive Wirkung der Sauerstoffvorbehandlung kann nicht allein über die verringerte mittlere Partikelgröße von 4,7 nm erklärt werden, da dieser Effekt unter Reaktionsbedingungen nicht nachhaltig ist. In katalytischen Experimenten kam es hingegen nur zu einem sehr langsamen Rückgang der erhöhten Aktivität nach der Sauerstoffbehandlung. ^[20]

Im Folgenden soll kurz auf den Einfluss einer Partikelgrößenänderung eingegangen werden, da Hinweise darauf existieren, dass die Selektivhydrierung von Acrolein struktursensitiv ist. Im Falle von Au/ZrO₂ konnte gezeigt werden, dass an einkristallinen Au-Partikeln höhere Aktivitäten und Selektivitäten erzielt werden können als an Einfach- oder Mehrfachzwillingspartikeln. ^[20,251] Die Struktursensitivität von Aktivität und Selektivität ist dabei gegensätzlich: Während sich die Aktivität mit Verringerung der Partikelgröße erhöht, nimmt die Selektivität in gleicher Richtung ab. ^[251] Auch ein höherer Grad der Abrundung der

Partikel führt zu einer erhöhten Aktivität, wobei niedrig koordinierte Oberflächenplätze vermutet werden. ^[20,251] Die Hydrierung von Acrolein an Flächen von Goldnanopartikeln führt bevorzugt zu Propanal. ^[35] Im Falle von bimetallicen Au-In/ZnO-Katalysatoren konnte mittels TEM nachgewiesen werden, dass das Indium vorwiegend auf den Flächen der Au-Nanopartikel abgeschieden wurde. ^[20,35] Die freibleibenden Ecken und Kanten (niedrig koord. OF-Plätze) wurden als aktiv für die Allylalkoholbildung identifiziert, die für die Propanalbildung verantwortlichen Flächen waren teilweise blockiert. ^[20,35] Andererseits wird im Falle von Au/TiO₂ und Au/ZrO₂ auch von einer Zunahme von Aktivität und Selektivität zu Allylalkohol mit steigender Goldpartikelgröße berichtet. ^[252,253] Es wird vermutet, dass die Adsorption der Carbonylgruppe bevorzugt an Flächenatomen stattfindet; an den Flächen der größeren Goldpartikel soll mehr Allylalkohol gebildet werden als an niedrig-koordinierten Atomen kleinerer Goldpartikel. ^[252,253] Auch im Falle von Ag/TiO₂-Katalysatoren wird bei kleinen Ag-Partikeln (1,4 nm, HTR) eine geringere Selektivität zu Crotylalkohol gefunden als bei größeren Partikeln (2,8 nm, LTR). ^[20,209] Letztere weisen im Gegensatz zu den kleineren Partikeln (niedrig-koordinierte Atome) eine höhere relative Häufigkeit von Ag(111)-Flächen auf. ^[20,209] Bei kolloidalen Ag-Systemen ^[908] wird beschrieben, dass die Größe der Silberpartikel Einfluss auf ihre katalytische Aktivität hat. Im Falle der Acroleinhydrierung an Silberkatalysatoren wurde jedoch generell festgestellt, dass die Aktivität im Gegensatz zur Selektivität strukturinsensitiv ist. ^[20] Die nachfolgende Tabelle 25 soll die Abhängigkeit der Selektivität zu Allylalkohol von der mittleren Partikelgröße verdeutlichen.

Tabelle 25 Struktursensitivität der Selektivität zu Allylalkohol; verändert nach ^[20,95]

Katalysator	mittlere Partikelgröße (TEM)	S(Allylalkohol)*
9Ag/SiO ₂ -iw	2,5 nm	40,7%
9Ag/SiO ₂ -F	14,2 nm	37,6%
0,2Ag/SiO ₂ -S **	20 - 200 nm	22,7%

* Umsatz X < 60%

** Sputter-Methode

Die Selektivität zu Allylalkohol sinkt bei den Ag/SiO₂-Katalysatoren mit steigender Partikelgröße in der Reihe Ag/SiO₂-iw > Ag/SiO₂-F > Ag/SiO₂-S (Tabelle 25). ^[20] Der relative Anteil der exponierten Ecken-, Kanten- und Flächenatome ändert sich mit der Partikelgröße; die Bildung von Allylalkohol sollte bei Ag/SiO₂-Katalysatoren daher bevorzugt an niedrig koordinierten Ecken- und Kantenplätzen erfolgen. ^[20] Auch Fujii et al. ^[69] beschreiben die Koordination der Carbonylgruppe des Acroleins an derartige elektropositive

Zentren. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die mittleren Partikelgrößen von Ag/ZnO-Katalysatoren deutlich größer sind. ^[20,675] Dennoch werden hier in der Selektivhydrierung von Acrolein die höchsten Selektivitäten zu Allylalkohol für monometallische Silberkatalysatoren gefunden (Tabelle 21). Umgekehrt zeigt das zuvor aufgeführte Beispiel von Ag/TiO₂ in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd, dass kleinere Partikelgrößen nicht automatisch höhere Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol bedeuten müssen. Auf Grund der Komplexität des Systems der Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen an Silberkatalysatoren sind generelle Aussagen nur schwer möglich. Bezüglich der strukturinsensitiven Aktivität wird vermutet, dass der langsamste Schritt der Reaktion nicht von der Struktur der Oberfläche abhängt oder die Häufigkeit der Zentren, an denen der langsamste Schritt abläuft, gleichmäßig mit der Oberfläche ansteigt. ^[20]

7.6.2 Reaktionsschritte

Bei einer heterogen katalysierten Reaktion müssen neben der eigentlichen Oberflächenreaktion (Abb.112; 4) auch Adsorptions- und Desorptionsschritte (Abb.112; 3 und 5) sowie Poren- (Abb.112; 2 und 6) und Filmdiffusion (Abb. 112; 1 und 7) der Edukte bzw. Produkte berücksichtigt werden. Reaktions- und Stofftransportphänomene sind in der Makrokinetik enthalten (Abb.112; 1-7), die Mikrokinetik umfasst nur die Schritte 3-5 in Abb.112. ^[6,909]

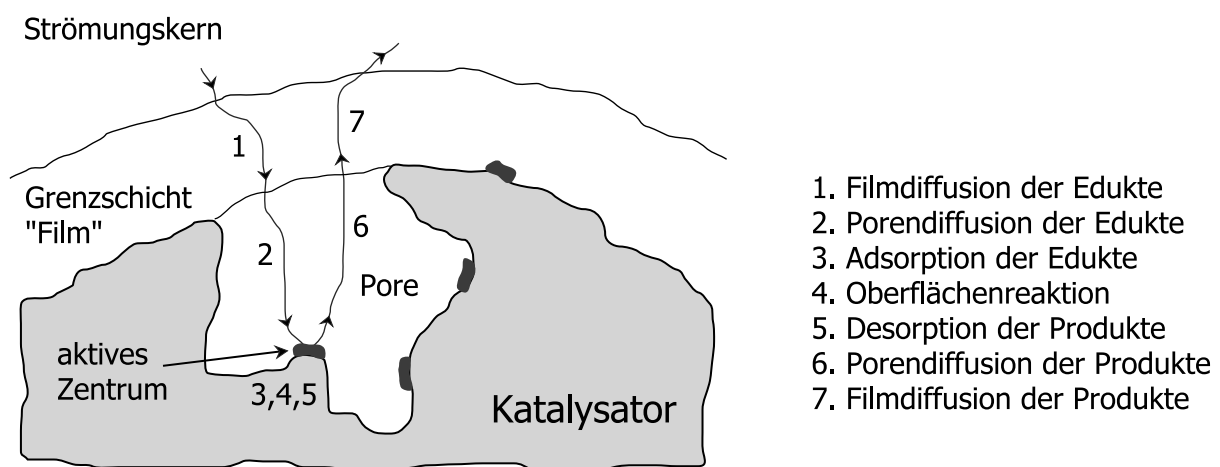


Abb.112 Reaktionsschritte einer heterogen katalysierten Reaktion; verändert nach Ref. ^[909].

Im vorliegenden Fall der Acroleinhydrierung an Ag/SiO₂-Katalysatoren ist bekannt, dass bei den eingesetzten Korngrößen (200-500µm) unter den experimentellen Bedingungen keine Stofftransportlimitierung auftritt. ^[20] Hierdurch kommt es zu einer Reduktion der Vorgänge auf die Schritte 3-5 in Abb.112; auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

7.6.3 Eduktadsorption

Prinzipiell sind bei der Reaktion von Acrolein mit Wasserstoff an Ag/SiO₂ zwei mögliche Reaktionsmechanismen denkbar. Beim Eley-Rideal-Mechanismus ^[910,911,912,913] reagiert einer der beteiligten Reaktanten aus der Gasphase, während beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ^[846,847] beide Reaktanten auf der Oberfläche adsorbiert sind. Im Falle von Pt(111) wurde auch eine Zwischenform der beiden Mechanismen postuliert. ^[58] Obgleich Wasserstoff und Acrolein (über die C=C-Doppelbindung) adsorbiert vorliegen, soll der Angriff auf die unkoordinierte Carbonylgruppe erfolgen; der konkurrierende Angriff des Wasserstoffs auf die C=C-Doppelbindung folgt jedoch dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. ^[58] Im Folgenden soll für selektive Hydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausgegangen werden, da dieser sehr viel wahrscheinlicher erscheint als ein Eley-Rideal-Mechanismus. ^[20] Es wird belegt werden, dass sowohl Wasserstoff (TAP) als auch Acrolein (DRIFTS) an der Katalysatoroberfläche adsorbieren und durch die Wechselwirkung mit dem Katalysator aktiviert werden.

Während der vorliegenden Arbeit wurde weiterhin die Wechselwirkung aller Edukte und primären Produkte mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Daneben erfolgte die Charakterisierung der Katalysatoren zusätzlich durch DSC, TAP, REM und TEM. Im Folgenden soll zunächst auf die Wasserstoffadsorption eingegangen werden.

7.6.3.1 Wasserstoff

Aus der Literatur war bekannt, dass die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silberkatalysatoren schwach sein sollte. Da Ag/SiO₂-Katalysatoren jedoch in der Lage sind, Acrolein selektiv zum gewünschten Allylalkohol zu hydrieren, muss der Katalysator Wasserstoff aktivieren können. Der Wechselwirkung von Silberkatalysatoren mit Wasserstoff wurde daher besondere Bedeutung beigemessen; die Charakterisierung erfolgte mittels IR-

Spektroskopie, DSC und TAP. Untersucht wurden unterschiedlich präparierte Silberkatalysatoren, $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-iw}$, $9\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-F}(\text{NaOH})$ und trägerfreies Silber; daneben erfolgten Vergleichsmessungen am Trägermaterial, SiO_2 (l.a.) bzw. Quarz.

IR-, DSC- und TAP-Charakterisierung der H_2 -Wechselwirkung

Anhand der gefundenen Ergebnisse ergibt sich in etwa das folgende Bild. Wasserstoff gelangt zur Katalysatoroberfläche und hat Gelegenheit zur Wechselwirkung mit den Silberpartikeln aber auch dem Trägermaterial. Die dissoziative Wechselwirkung von Wasserstoff mit Trägermaterialien wie SiO_2 oder Al_2O_3 ist seit langem durch den Austausch von OH- zu OD-Gruppen bekannt. ^[446,447,448,449,450] Referenzmessungen an SiO_2 (l.a.) in Gegenwart von D_2 bestätigen diesen Austausch. Der Träger interagiert ebenfalls mit Acrolein; es sei vorweggenommen, dass eine starke Wechselwirkung des Trägermaterials mit Carbonylgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zu Silanolgruppen erfolgt, wohingegen die Wechselwirkung mit C=C-Doppelbindungen schwächer ausgeprägt ist. Trotz starker Wechselwirkung mit Acrolein und der Fähigkeit zur Dissoziation des Wasserstoffs besitzt der Träger allein keine katalytische Aktivität in der Hydrierung von Acrolein. Ein trägerfreier Silberkatalysator ist hingegen in der Lage, Acrolein (wenn auch mit geringfügig schlechterer Selektivität) zu Allylalkohol zu hydrieren. ^[20] Es bleibt somit festzuhalten, dass Silber im Gegensatz zu SiO_2 notwendiger Bestandteil des Katalysators ist.

Neben der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial erfolgt auch eine Wechselwirkung von H_2 mit Silberpartikeln. In Gegenwart von Metallpartikeln auf SiO_2 wird IR-spektroskopisch ein beschleunigter Austausch der OH- zu OD-Gruppen beobachtet. Wenngleich der Austausch von OH-Gruppen nicht zwangsläufig mit einer katalytischen Aktivität verbunden ist, besitzt er im Falle von Metall/ SiO_2 -Katalysatoren dennoch eine Indikatorfunktion für die Metall/Träger-Wechselwirkung. Auch für Rh-Trägerkatalysatoren wird eine Beschleunigung des H_2 - D_2 -Austauschs beobachtet; die Dissoziation am Metall, der Übergang aktiver Wasserstoff- bzw. Deuteriumspezies auf den Träger und deren Oberflächendiffusion werden diskutiert. ^[445] Dort wird ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts vom Übergang aktiver Spezies vom Metall auf den Träger ($T < 75^\circ\text{C}$) hin zur dominierenden Oberflächendiffusion ($E_a \sim 8 \text{ kJ/mol}$) oberhalb von 75°C beschrieben. Für $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-iw}$ wird ebenfalls in der Auftragung $\ln(k') \text{ vs. } T^{-1}$ oberhalb von 75°C ein Abflachen der Steigung beobachtet, die bestimmte Aktivierungsenergie (8 kJ/mol) zeigt eine auffällige Ähnlichkeit. Obgleich andere experimentelle Befunde wie isolierte Silberpartikel auf TEM-Netzchen oder das Vorliegen von Silber- zwischen den SiO_2 -Partikeln (REM) auf keine sonderlich starke

Beziehung zum Trägermaterial hindeuten, zeigt der in Gegenwart von Ag-Partikeln beschleunigte Austausch von Träger-OH-Gruppen doch, dass zahlreiche Bereiche mit inniger Metall/Träger-Wechselwirkung existieren müssen.

Wie die zuvor genannten IR- belegen auch die durchgeführten DSC-Experimente eine verstärkte Wechselwirkung mit Wasserstoff in Gegenwart von Silberpartikeln auf dem Träger. Die irreversibel adsorbierbare Wasserstoffmenge ist zwar verschwindend gering, verglichen beispielsweise mit Pt/SiO₂. Die Wechselwirkung mit H₂ konnte dennoch für zwei unterschiedliche Silberkatalysatoren, 9Ag/SiO₂-iw und 9Ag/SiO₂-F(NaOH), reproduzierbar nachgewiesen werden. Mit steigender Temperatur wird in Analogie zu den IR-Untersuchungen eine verstärkte Wechselwirkung festgestellt; es liegt offensichtlich ein aktivierter Prozess vor. Das DSC-Referenzexperiment an SiO₂ deutet selbst bei 325°C nicht auf eine Wechselwirkung mit Wasserstoff hin.

TAP-Messungen an Ag/SiO₂ ^[19] belegen die dissoziative Adsorption von H₂ bzw. D₂ für den Niederdruckbereich; identische Experimente an SiO₂ (l.a.) hingegen führen nicht zur Bildung vergleichbarer Mengen von HD. Obgleich IR-Experimente bei Normaldruck durch die Bildung von OD-Gruppen auch an SiO₂ die Dissoziation von D₂ bzw. H₂ belegen, finden diese Prozesse für die TAP-Zeitskala im Niederdruckbereich zu langsam statt. Erst bei Gegenwart von Silber auf dem Träger werden in den TAP-Experimenten deutliche Mengen an HD nach sequentiellen Pulsen von H₂ bzw. D₂ detektiert. Die verstärkte Wechselwirkung mit H₂ beim Übergang von SiO₂ zu Ag/SiO₂ wird durch IR-Spektroskopie und DSC bei Umgebungsdruck und durch die TAP-Methode komplementär im Niederdruckbereich bestätigt. Letztere Messungen belegen bei Gegenwart von Silberpartikeln auf SiO₂ die Bildung von HD und damit die Dissoziation von H₂ und D₂ im Niederdruckbereich. Von besonderem Interesse war es, vergleichbare Experimente auch an trägerfreiem Silber durchzuführen, um eine Dissoziation am Silber zweifelsfrei nachweisen zu können. Hierzu wurde ein trägerfreier Silberkatalysator durch *in situ*-Reduktion von Ag₂O hergestellt; bei der angewendeten Prozedur kam es nicht zu Sinterungseffekten. Die Ausbauprobe ähnelte stark der eines durch templatgestützte Synthese herstellbaren selbsttragenden Silberschwamms. Die Ergebnisse bei 400°C belegen wie im Falle von Ag/SiO₂ ebenfalls die Bildung von HD nach einer Pulssequenz von H₂- und D₂-Mischungen an trägerfreiem Silber. Als ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit konnte somit nachgewiesen werden, dass trägerfreies Silber H₂ und D₂ dissoziativ adsorbieren kann.

Der SiO₂-Träger weist Zentren zur Dissoziation von Wasserstoff auf, der Nachweis der dissoziativen Wasserstoffaktivierung am reinen Träger wurde mit Hilfe IR-spektroskopischer

Untersuchungen bei 100 mbar geführt. Die Dissoziation an reinem Silber konnte anhand der vorstehenden Ergebnisse der TAP-Experimente im Niederdruckbereich belegt werden. Letztere Befunde dürfen zwar nicht ohne weiteres auf Normaldruckbedingungen übertragen werden, bringt man jedoch Silber und SiO₂ zusammen (Ag/SiO₂), so ist ein Synergieeffekt beobachtbar: Der Austausch von Träger-OH-Gruppen zu OD-Gruppen in Gegenwart von Deuterium ist für 9Ag/SiO₂-iw deutlich beschleunigt gegenüber reinem SiO₂. Die Ursache der Beschleunigung des Austauschs von Träger-OH zu Träger-OD-Gruppen für den Silber und SiO₂ kombinierenden Katalysator 9Ag/SiO₂-iw kann im Spillover von aktiven Deuteriumspezies vom Silberpartikel auf den Träger und der dortigen Oberflächendistribution vermutet werden. Im Falle von Ag₃PW₁₂O₄₀ sind mobile Spezies in Gegenwart von Wasserstoff mit Hilfe von NMR nachgewiesen worden; die katalytische Aktivität dieses Silberkatalysators in Isomerisierungsreaktionen ist deutlich erhöht gegenüber H₃PW₁₂O₄₀, dessen Aktivität nicht von Wasserstoff beeinflusst wird. ^[914-919]

Abschließend sollen die vermutlich am Katalysator ablaufenden Vorgänge in Abb.113 symbolisch verdeutlicht und die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung der Wechselwirkung mit Wasserstoff in Abb.114 in Beziehung gesetzt werden. Hierbei sollte beachtet werden, dass die Ergebnisse von TAP (UHV) nicht ohne weiteres auf Experimente bei Normaldruck übertragen dürfen; sie ergänzen IR-Spektroskopie, DSC und Katalyse jedoch in einem anderen Druckbereich.

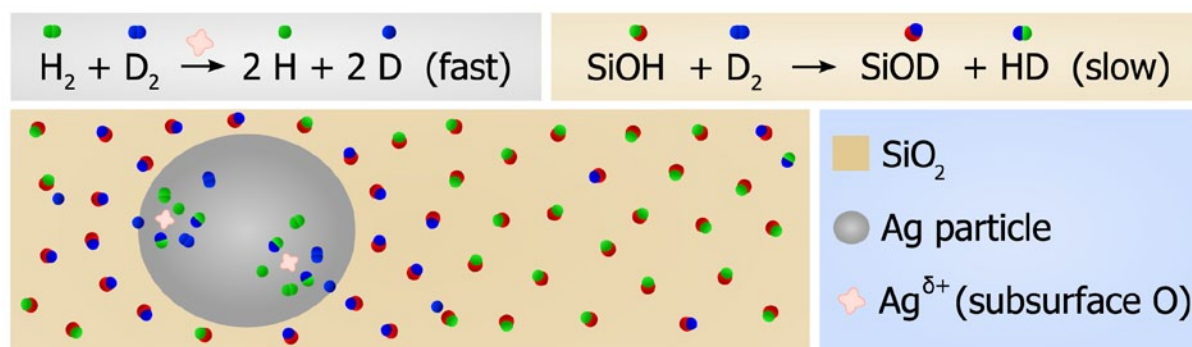


Abb.113 Symbolische Darstellung der Wechselwirkung eines deuteriumreichen H₂/D₂-Gemisches mit Ag/SiO₂. Durch den Übergang aktiver Deuteriumspezies vom Ag-Partikel auf den Träger kommt es zu einem beschleunigten Austausch angrenzender OH-Gruppen. Am Träger selbst erfolgt der H→D-Austausch der OH-Gruppen bzw. HD-Bildung langsamer.

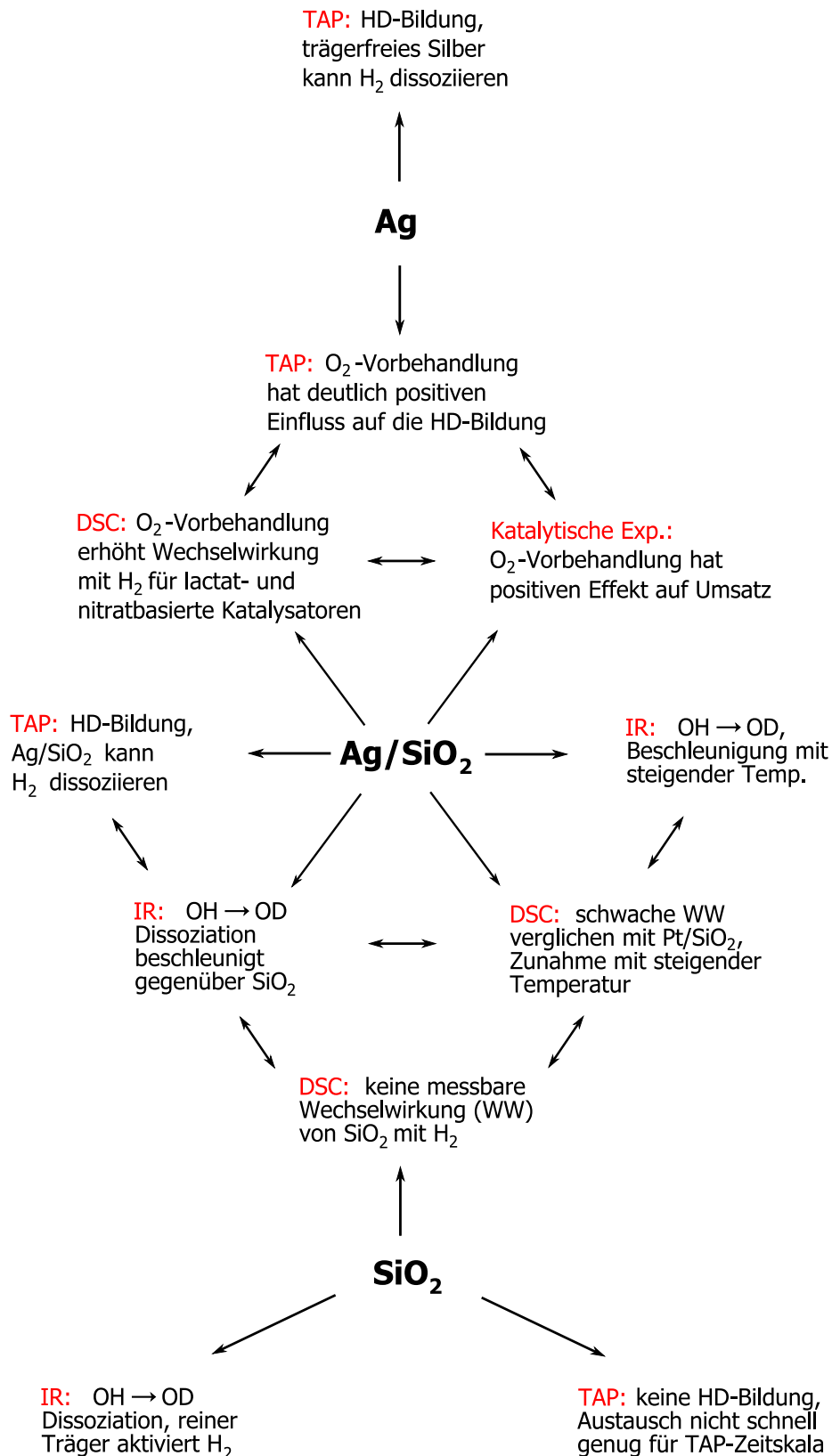


Abb.114 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit trägerfreiem Silber, Ag/SiO₂ und SiO₂. Die Charakterisierungsmethoden decken einen weiten Druckbereich von UHV (TAP) bis Umgebungsdruck (DSC) ab.

Warum kann man mit nicht O₂-vorbehandeltem Ag hydrieren?

Am Ende dieses Abschnitts soll noch kurz auf diese bedeutende Fragestellung hinsichtlich der Wasserstoffaktivierung an Silber eingegangen werden. Zuvor wurde gezeigt, dass nach Sauerstoffvorbehandlung der Silberkatalysatoren eine verstärkte Wechselwirkung mit Wasserstoff erfolgt (DSC, IR, TAP). Dies kann – wie beschrieben – durch elektronische Veränderungen auf Grund der Anwesenheit oberflächennaher Sauerstoffspezies im Silber gedeutet werden. ^[20,235] Daneben wurde eine Verringerung der mittleren Partikelgröße von 7,5 nm auf 4,7 nm nach oxidativer Behandlung von Ag/SiO₂ festgestellt. ^[20,235] Dies ist von Bedeutung, da außer der Anhebung des d-Band-Zentrums in Richtung des Fermi-Niveaus in Anwesenheit von subsurface-Sauerstoff ^[423,424] auch eine kleine Partikelgröße das d-Band-Zentrum anheben kann. ^[20,896,897] Neben dem Vorhandensein von elektropositiven Ecken und Kanten im Falle einer struktursensitiven Hydrierung wird auch eine aktivierte Adsorption durch thermische d-s-Promotion diskutiert. ^[20,434,456,898]

Es stellt sich nun jedoch die Frage, warum Silber, das nicht oxidativ, sondern im Gegenteil reduktiv vorbehandelt wurde, überhaupt zur Hydrierung in der Lage ist. In diesem Zusammenhang wurde bereits erwähnt, dass die Dissoziation von Wasserstoff an reinen Silberoberflächen als endothermer Prozess bekannt ist. ^[419,420,421,422] Auf Grund der engen Verbindung von Sauerstoffverunreinigungen und der H₂-Chemisorptionsfähigkeit des Silbers ^[434,456] kann dieser scheinbare Widerspruch jedoch aufgelöst werden, wenn man annimmt, dass Silber unter den Bedingungen der Selektivhydrierung von Acrolein nicht wirklich „rein“ ist, sondern Sauerstoffverunreinigungen enthält. Es existieren experimentelle Hinweise (Auger-Parameter), dass Ag/SiO₂ auch ohne Sauerstoffbehandlung oberflächlich nicht vollständig metallisch vorliegt. ^[20,235] Derartige Sauerstoffverunreinigungen können aus Produktions- und Lagerungsprozessen im Silber verbleiben;^[20] es ist sehr schwierig, einmal enthaltenen Sauerstoff wieder aus dem Silber zu entfernen (vgl. 7.3). Daneben wurde beschrieben, dass unter Reaktionsatmosphäre ein Eintrag von Sauerstoff durch Zersetzung von Acrolein oder in Form von Wasser möglich ist. All dies kann die inaktive, saubere Silberoberfläche soweit verändern, dass eine Hydrierung möglich wird. Dennoch ist die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silber schwach; hohe Drücke sind erforderlich, um eine ausreichende Oberflächenbedeckung zu erzielen. ^[1]

Nach den Vorstellungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silberkatalysatoren, soll im folgenden Abschnitt nun die Art der Adsorption von (substituiertem) Acrolein an der Silberoberfläche näher beleuchtet werden, da im Rahmen des angenommenen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beide Edukte der Selektivhydrierung adsorbiert sein müssen.

7.6.3.2 Acrolein und dessen Homologe

Im Zusammenhang mit der selektiven Hydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen wird eine Vielzahl an Adsorptionsgeometrien von Reaktionsintermediaten an der Katalysatoroberfläche diskutiert, die sich hinsichtlich der Art der Bindung zum Katalysator (π - oder σ -), der Haptizität des gebildeten Komplexes und der wechselwirkenden Doppelbindung (ggf. beide), unterscheiden (Abb.4).^[33]

Druckabhängige Adsorbatgeometrie

Als ein wesentlicher die Adsorbatgeometrie beeinflussender Faktor konnte der Druck identifiziert werden. In katalytischen Experimenten zur Selektivhydrierung von Acrolein wird bis zu einem Druck von etwa $p = 100$ mbar nur die Bildung von Propanal nicht aber die von Allylalkohol festgestellt; mit Erhöhung des Drucks in Bereiche von $p = 20$ bar werden Selektivitäten zu Allylalkohol von $S > 40\%$ erzielt.^[20] In der nachfolgenden Abb.115 sind eine Vielzahl von Messungen an unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktorsystemen zusammengefasst.

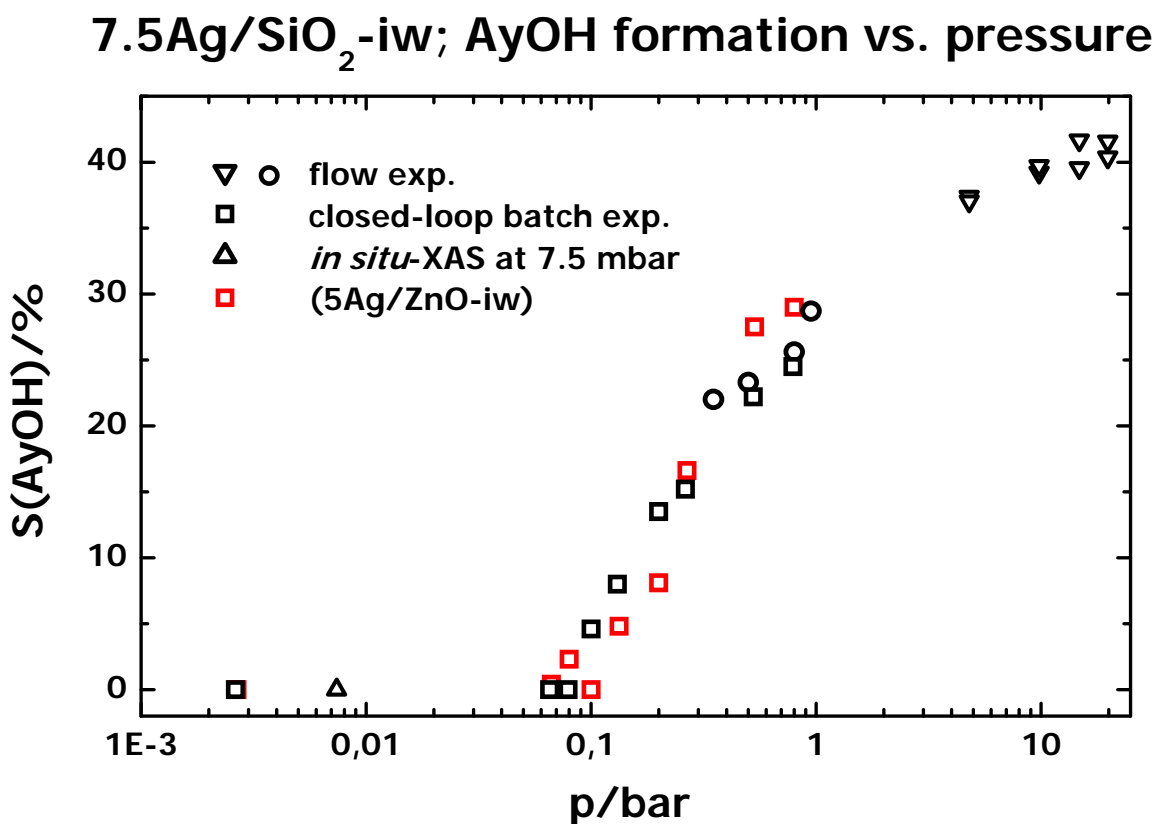


Abb.115 Verändert nach Ref.^[20]. Druckabhängigkeit der Selektivität zu Allylalkohol an Ag/SiO₂-iw (schwarz) und Ag/ZnO (rot). Reaktionstemperatur 250-260°C (ausgenommen Datenpunkt bei $p = 7$ mbar: 25°C) H_2 /Acrolein = 20 : 1; $X = 15$ -35%. Unterschiedliche Symbole repräsentieren verschiedene Reaktorsysteme (vgl. Ref.^[1,20,95,355]).

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass nicht der Gesamtdruck, sondern die einzelnen Partialdrücke für die erhöhte Selektivität entscheidend sind; sowohl mit steigendem Partialdruck an H_2 als auch mit zunehmendem Acroleinpartialdruck erhöht sich die Selektivität zu Allylalkohol. ^[20] In den Experimenten wurde der Gesamtdruck jeweils durch Zudosieren einer entsprechenden Menge an Argon konstant gehalten. Die höhere Selektivität zu Allylalkohol bei den Hochdruckexperimenten wird vermutlich durch eine druckabhängige Veränderung der Adsorptionsgeometrie hervorgerufen. ^[1,19,20,45,235]

Im Falle von Silberfilmen wurden durch Fujii et al. ^[69] bei -183°C und niedriger Bedeckung zwei unterschiedliche Acroleinspezies in flacher Adsorptionsgeometrie nachgewiesen; neben der Existenz nur über die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung koordinierten Acroleins wird auch eine stabilere Spezies beschrieben, die über beide Doppelbindungen mit der Silberoberfläche wechselwirkt. ^[69] Während bei -93°C die ausschließlich über die Carbonylgruppe koordinierte Spezies überwiegt, erfolgt beim Aufheizen auf -33°C der Übergang zu einem über beide Doppelbindungen wechselwirkenden, flach liegenden Acroleinadsorbat. ^[920] An Silbereinkristallen konnte bei niedrigen Reaktionsdrücken (7,5 mbar) in der Selektivhydrierung von Acrolein eine flach an der Silberoberfläche orientierte propanalartige Spezies (teilhydriertes Acrolein) mittels *in situ*-XAS identifiziert werden; in Übereinstimmung mit diesem Befund führt unter diesen Reaktionsbedingungen die Hydrierung von Acrolein ausschließlich zu Propanal. ^[1,20,45] Es wird vermutet, dass eine höhere Oberflächenbedeckung an Acrolein (höherer Acrolein-Partialdruck) durch die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander zu einer mehr aufrechten Adsorptionsgeometrie führt; dabei würde nur noch eine der beiden Doppelbindungen durch die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche aktiviert. ^[1,20,95] Erfolgt die Wechselwirkung von $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung mit vergleichbarer Stärke, so wären die gefundenen Selektivitäten zu Allylalkohol von ca. $S = 50\%$ bei erhöhtem Acroleinpartialdruck zu erklären. ^[20,95] Zur Vermeidung der Bildung von Propanal muss demnach der Druck über etwa 100 mbar hinaus erhöht werden und in der daraufhin generierten Konkurrenzsituation der beiden Doppelbindungen die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des Acroleins präferentiell an die Silberoberfläche gebunden werden. ^[1,45] Von besonderer Bedeutung scheint auch hier oberflächennaher Sauerstoff zu sein; dieser kann zur Bildung von $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren an der Oberfläche führen. ^[1] Zwar wird - wie bereits im Zusammenhang mit dem Einfluss einer O_2 -Behandlung erwähnt - auch eine verstärkte Wechselwirkung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit den $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren erfolgen; der Effekt sollte auf Grund ihrer Polarität jedoch für die Carbonylgruppe stärker ausgeprägt sein. ^[1] Umgekehrt würde ein sperriger Substituent an der

C=C-Doppelbindung die Adsorption der C=O-Doppelbindung gegenüber der Carbonylgruppe benachteiligen; im Einklang mit dem Modell werden hier erhöhte Selektivitäten zu den ungesättigten Alkoholen gefunden. ^[1,44] Dieser Aspekt wird noch an späterer Stelle bei der IR-spektroskopischen Charakterisierung von Ag/SiO₂ vertieft werden.

Im Folgenden soll jedoch kurz auf ähnliche Beobachtungen eingegangen werden, die im Zusammenhang mit Pt-Katalysatoren beschrieben wurden. Im Falle von Pt(111) wird bei -178°C von parallel zur Oberfläche physisorbierten Acroleinmolekülen berichtet (Mono- oder Multilagen). ^[82,83] Zaera und de Jesús finden im gleichen Temperaturbereich (-183°C) ebenfalls eine flache Adsorptionsgeometrie des Acroleins an Pt(111); eine Wechselwirkung über die Carbonylgruppe wird diskutiert. ^[81,357] Hinweise auf bedeckungsgradabhängige Phänomene finden Urquhart et al. ^[51] bei der Adsorption von Crotonaldehyd an Pt(111) bei Temperaturen von -196°C. Mit steigendem Bedeckungsgrad erfolgt eine Adsorption der C=O-Doppelbindung in geneigter Geometrie, wohingegen die C=C-Doppelbindung unverändert parallel zur Pt-Oberfläche orientiert ist. ^[51] Sautet und Mitarbeiter ^[44,55,77] beobachten bei -128°C an Pt(111) im Falle niedriger Bedeckungsgrade eine flache Koordination des Acroleins über sowohl die C=O- als auch die C=C-Doppelbindung; hin zu höheren Bedeckungsgraden erfolgt die Adsorption nach Ansicht dieses Autors dagegen nur noch über die C=C-Doppelbindung (vs. Experimente von Zaera und de Jesús, ^[81,357]; s.o.). Aus diesem Befund ließe sich ein universeller Erklärungsansatz für die bedeckungsgradabhängige Beeinflussung der Selektivität in der Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an Silber- und Platinkatalysatoren formulieren; auch die bei beiden Systemen zu beobachtenden Unterschiede in den Selektivitäten (Pt: gesättigter Aldehyd vs. Ag: ungesättigter Alkohol) wären erklärbar: ^[1,44] Für beide Systeme müsste in einem ersten Schritt durch Druck- und damit Bedeckungsgraderhöhung eine Konkurrenzsituation zwischen C=O- und C=C-Doppelbindung geschaffen werden (Übergang $\eta^4 \rightarrow \eta^2$). Im Falle von Platin würde dann die präferentielle Aktivierung der C=C-Doppelbindung und anschließende Hydrierung zum ungesättigten Aldehyd erfolgen. Beim Silber würde hingegen die Carbonylgruppe im Vergleich zu Platin verstärkt aktiviert und daher auch deutlich mehr ungesättigter Alkohol gebildet. In beiden Systemen würden Substituenten an der C=C-Doppelbindung auf Grund des größeren Platzbedarfs der substituierten C=C-Einheit die Adsorption der konkurrierenden Carbonylgruppe und damit deren Hydrierung zum ungesättigten Alkohol begünstigen. ^[1,44]

Wechselwirkung der C=O-Gruppe mit der Ag-Oberfläche

Auf Grund der möglichen Bedeutung der Adsorbatgeometrie für die erreichbaren Selektivitäten war es während dieser Arbeit von besonderem Interesse, die Adsorption der α,β -ungesättigten Verbindungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu charakterisieren. Neben der Wechselwirkung von Acrolein selbst wurde auch der Einfluss eines oder mehrerer Substituenten an der C=C-Doppelbindung des Acroleins auf die Adsorption untersucht.

Vor Beginn der Experimente zur Adsorption von (substituiertem) Acrolein wurden jedoch zunächst Versuche an SiO_2 bzw. Ag/SiO_2 mit Modellsubstanzen für die C=O-Doppelbindung (Aceton) und C=C- Doppelbindung (Propen) durchgeführt. Bei der Adsorption von Aceton korrespondiert die Zunahme der Bandenintensität um 1700 cm^{-1} im Verlauf der Adsorption mit einem Rückgang der Bandenintensität von $\nu(\text{O-H})$ durch isolierte Silanolgruppen um 3740 cm^{-1} und dem gleichzeitigen Entstehen einer breiten Bande („perturbed OH“) durch $\nu(\text{O-H})$ im Bereich $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Hieraus kann gefolgert werden, dass Träger-OH-Gruppen an der Wechselwirkung mit dem Adsorptiv über Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, das beschriebene Verhalten ist exemplarisch und gilt für alle eingesetzten Carbonylverbindungen. Die Wechselwirkung des Trägers mit der Carbonylgruppe ist stark und einer der Hauptgründe dafür, dass während der Adsorption keine Unterschiede zwischen Ag/SiO_2 und SiO_2 erkennbar sind, da die - sicher vorhandenen - Adsorbatbanden an Silber bzw. Silber/Träger-Grenzfläche von den Adsorbatbanden des Trägers verdeckt sind. Propen hingegen wechselwirkt so schwach, dass bereits bei 75°C nach etwa 30 min unter N_2 eine vollständige Desorption eintritt.

Im Falle des Acroleins war es durch eine geeignete Versuchsführung erstmals möglich, Unterschiede in der Wechselwirkung mit Ag/SiO_2 bzw. SiO_2 festzustellen. Acrolein wurde dabei bei erhöhter Temperatur adsorbiert und anschließend in H_2 bzw. N_2 isotherm desorbiert. Durch die Wahl der geeigneten Temperatur war es möglich, bei SiO_2 eine weitgehende Desorption zu erzielen, während auf Ag/SiO_2 unter identischen Bedingungen schwache Adsorbate verblieben. Die Wechselwirkung mit Ag/SiO_2 war somit geringfügig stärker als mit SiO_2 , zusammen mit der ebenfalls etwas weiter zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Bandenposition (ca. 1670 cm^{-1}) verglichen mit SiO_2 ($1686\text{--}1693\text{ cm}^{-1}$) ist es plausibel zu postulieren, dass Ag/SiO_2 eine zusätzliche Adsorptionsstelle für Acrolein offeriert. Die Bandenposition ist typisch für die Wechselwirkung von Acrolein mit Lewis-Säure-Zentren, in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden und theoretischen Rechnungen der Literatur ^[69,665] ist davon auszugehen, dass die Bande um 1670 cm^{-1} bei Ag/SiO_2 durch eine Wechselwirkung der Carbonylgruppe von Acrolein mit einem Ag- bzw.

$\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentrum erfolgt. Lim et al. [68] konnten anhand von DFT-Rechnungen zeigen, dass an reinen Silberoberflächen nur eine sehr schwache Adsorption des Acroleins erfolgen kann. Bereits bei der Wasserstoffaktivierung wurde jedoch eine mögliche morphologische Veränderung des Silbers unter Reaktionsbedingungen und die Bildung unterschiedlicher Sauerstoffspezies im Silber angesprochen. Die Anwesenheit von oberflächennahem Sauerstoff im Silber wäre im Einklang mit der Existenz von $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren an der Oberfläche des Silberpartikels. Abb.116 zeigt exemplarisch einen sauerstoffmodifizierten Silbercluster (Diamond™, Cu-Typ); eine Oktaederlücke wurde mit Sauerstoff besetzt. Die Darstellung ist rein schematisch und soll die Bildung oberflächennaher elektronenarmer Silberzentren verbildlichen.

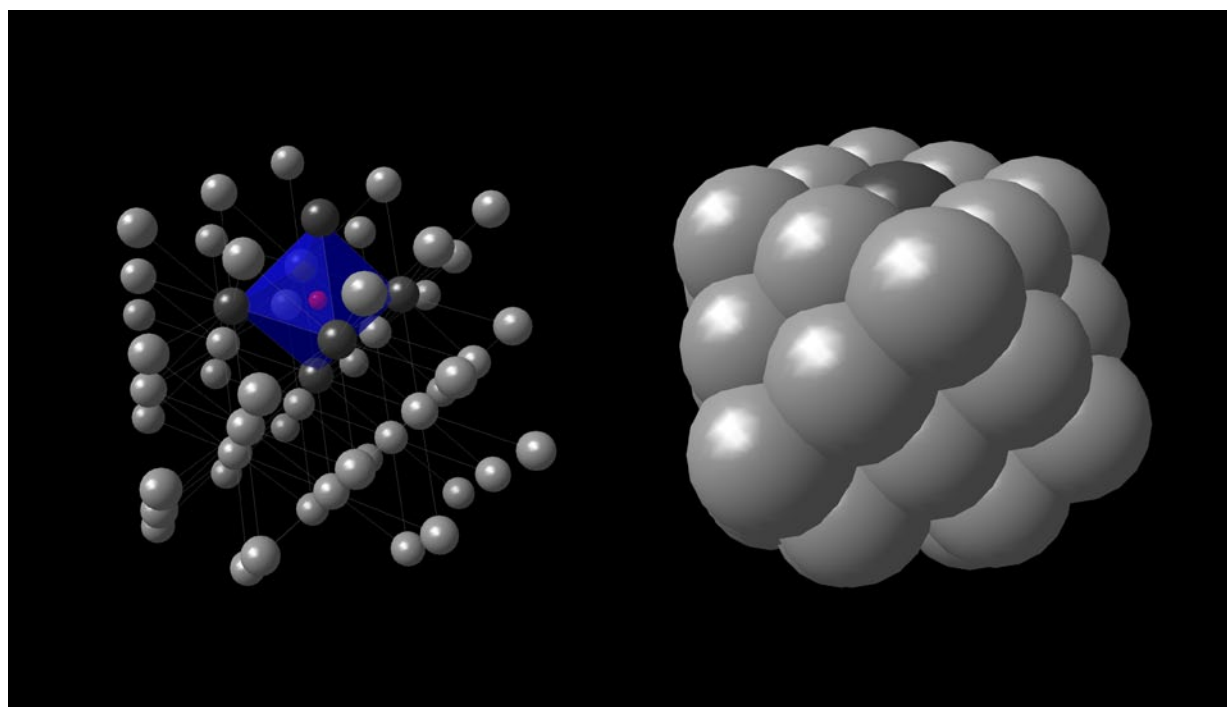


Abb.116 O-modifizierter Silbercluster (Diamond™; Cu-Typ; 1 Oktaederlücke besetzt).

Abb.117 zeigt den gleichen Ag-Cluster auf einer OH-modifizierten Quarzstruktur (Diamond™) als Modell für das Trägermaterial. Die Abbildung soll – ebenfalls schematisch – die Wechselwirkung von Acroleinmolekülen mit OH-Gruppen des Trägermaterials bzw. mit einem $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentrum verdeutlichen. Die Bande um 1670 cm^{-1} stellt einen wesentlichen Unterschied zwischen den Experimenten an Ag/SiO_2 und SiO_2 dar; man kann vermuten, dass es sich hier um ein Zentrum zur Aktivierung der Doppelbindung handelt. Die Aktivierung der Carbonylgruppe hat entscheidende Bedeutung für die Bildung von Allylalkohol, auf Grund

der geringen Intensität der Bande ist die Beurteilung der aktiven Beteiligung der Spezies jedoch stark erschwert. Im Gegensatz dazu tritt die Bande im Bereich von $1686\text{-}1693\text{ cm}^{-1}$ auch im Falle von SiO_2 auf und sollte einer Beobachterspezies zuzuordnen sein, da SiO_2 keine Aktivität in der Selektivhydrierung besitzt.

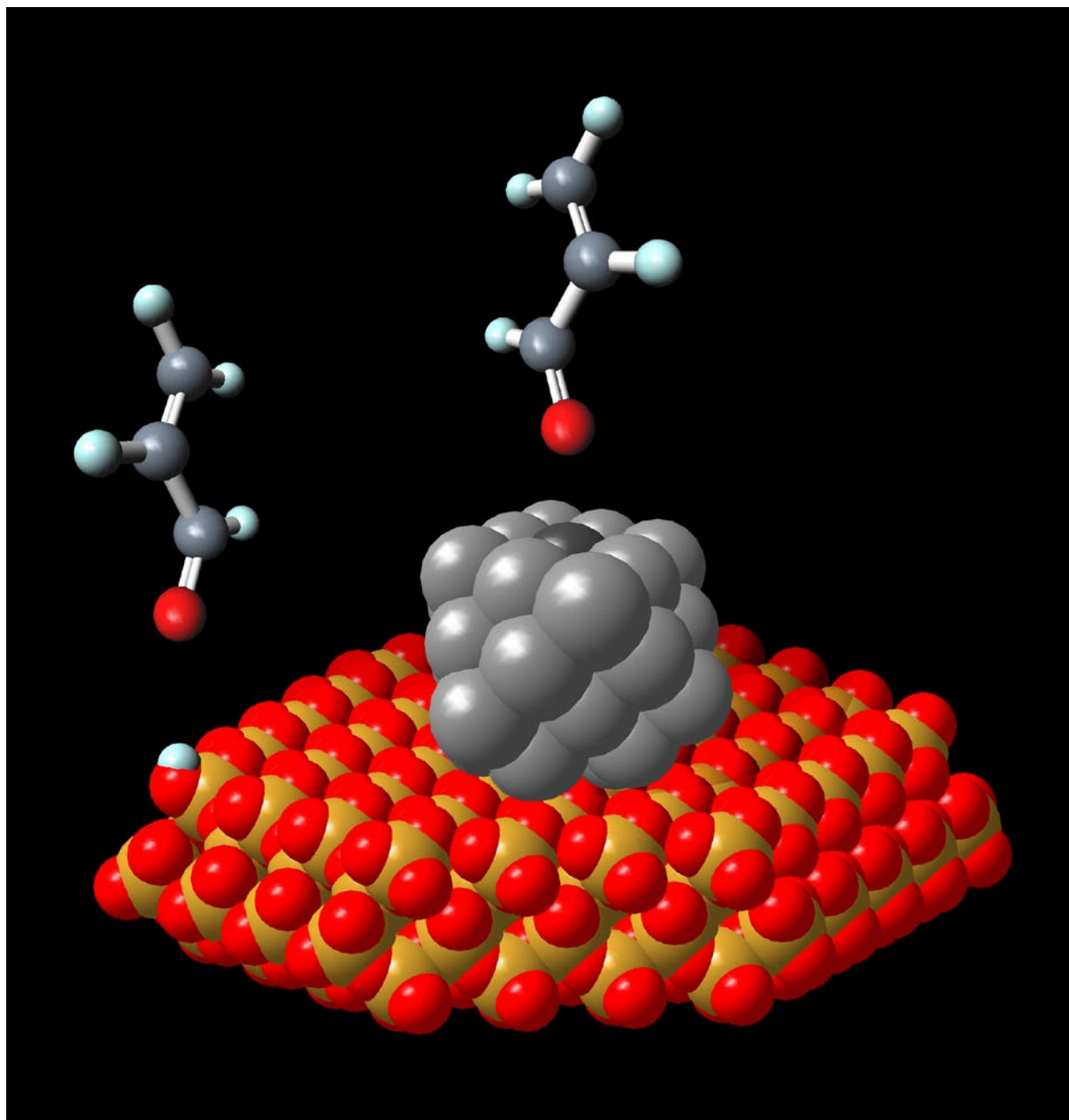


Abb.117 (Schematisch) Wechselwirkung von Acrolein mit einem O-modifiziertem Ag-Cluster bzw. einer OH-Gruppe einer angepassten Quarzstruktur (Diamond™) als Trägermodell. Acrolein-Molekül: <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

Wechselwirkung der C=C-Gruppe mit der Ag-Oberfläche

Zusätzlich zur Bande um 1670 cm^{-1} tritt nach der Acroleinadsorption an Ag/SiO₂ eine Bande oberhalb 1700 cm^{-1} nahe der Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Gasphase auf. Die Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe führt selbst auf SiO₂ zu Verschiebungen der Bandenlage zu niedrigeren Wellenzahlen als 1700 cm^{-1} , daher scheint die Carbonylgruppe dieser beobachteten Spezies nicht an der Adsorption beteiligt zu sein. Da dennoch eine Adsorbatbande im Spektrum zu finden ist, erscheint es plausibel, dass das bifunktionale Acrolein in diesem Fall über die C=C-Doppelbindung an der Katalysatoroberfläche koordiniert ist. Im Spektrum von adsorbiertem Acrolein findet sich eine schwache Bande um 1602 cm^{-1} ; die Bandenposition ist typisch für eine π -komplexierte C=C-Doppelbindung (vgl. [Tabelle 26](#)). Auffällig ist, dass für die anderen eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyde ebenfalls eine Bande oberhalb von 1700 cm^{-1} beobachtet wird und Bandenpositionen nahe der Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Gasphase nur bei diesen bifunktionalen Molekülen auftreten. Sind Substituenten an der C=C-Doppelbindung vorhanden, so ist die Intensität der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} relativ zur Bande im Bereich $1675\text{--}1693\text{ cm}^{-1}$ (Wechselwirkung über C=O) geringer als im Falle von Acrolein. Da die Bandenposition oberhalb von 1700 cm^{-1} eine Wechselwirkung über die C=C-Bindung nahe legt, wäre dies ein mögliches Indiz für einen Substituenteneffekt. Die Anwesenheit von Substituenten an der C=C-Doppelbindung könnte den Zugang dieser Funktionalität zur Katalysatoroberfläche sterisch behindern. Abb.118 soll – schematisch – die Wechselwirkung von (substituiertem) Acrolein mit dem bereits beschriebenen sauerstoffmodifizierten Ag-Cluster verdeutlichen (vgl. Abschnitt [7.4.1.1](#) bez. der sehr schwachen Adsorption an metallischem Ag). Beim Vergleich der verschiedenen α,β -ungesättigten Verbindungen in Abb.118 fällt auf, dass im Falle von Acrolein die Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung von beiden Seiten des Moleküls möglich ist. Durch die Substituenten in Crotonaldehyd, α -Ethylacrolein und 2-Methyl-2-pentenal darf man eine eingeschränkte Wechselwirkung nur von der sterisch anspruchloseren Seite des Moleküls her erwarten. Die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit der C=C-Doppelbindung wäre damit im Acrolein höher; dies ist im Einklang mit dem gefundenen Intensitätsverhältnis der Banden oberhalb bzw. unterhalb von 1700 cm^{-1} . Die nachstehende Abb.118 verdeutlicht auch, dass die C=O-Funktionalität bei einer derartigen Adsorption weitgehend unbeeinflusst bliebe (vgl. Ref. [\[44,54,55,58,64,77,102\]](#)).

Eine mit der C=O- konkurrierende C=C-Adsorption und der Einfluss der C=C-Substitution wurden bereits bei der Diskussion der druckabhängigen Adsorption angesprochen. Die vorliegenden DRIFTS-Messungen scheinen diese Überlegungen zu bestätigen.

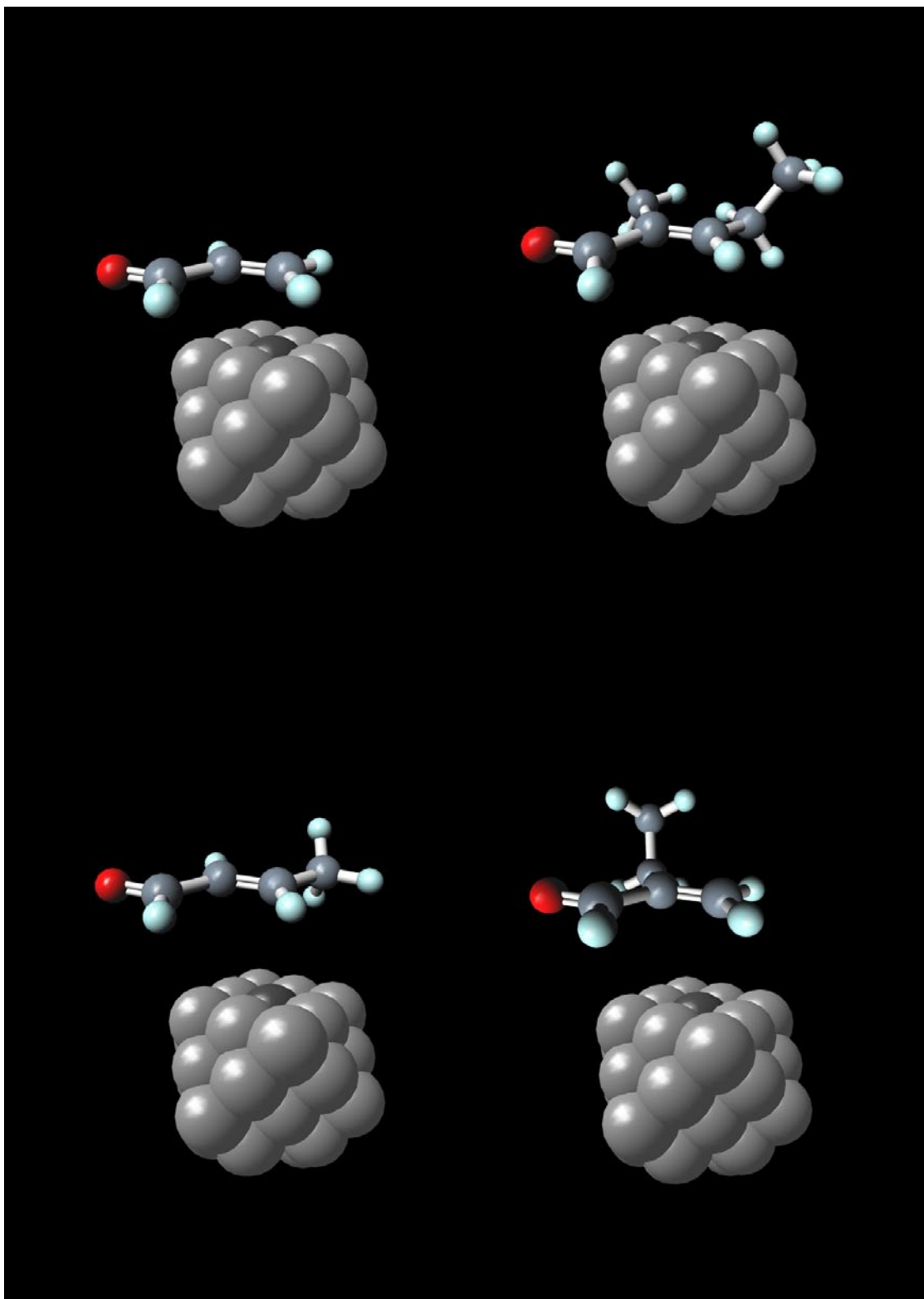


Abb.118 (Schematisch) Wechselwirkung von (substituiertem) Acrolein mit einem Sauerstoff-modifiziertem Silbercluster (vgl. [Abb.116](#)). Oben: Acrolein (links) und 2-Methyl-2-pentenal; Unten: Crotonaldehyd (links) und α -Ethylacrolein (rechts).

Moleküle: <http://cactus.nci.nih.gov/services/vrmlcreator/index.html>

7.6.4 Produktdesorption

Nach den Ergebnissen zur Eduktadsorption sollen im folgenden Abschnitt nun die Resultate der Desorption der Produkte kurz zusammengefasst werden. Neben der Vielzahl der Untersuchungen zur Adsorptionengeometrie der Edukte finden sich in der Literatur auch Hinweise dafür, dass die Produktdesorption einen Einfluss auf die Selektivität in der Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen hat. Sautet und Mitarbeiter postulieren beispielsweise, dass die Selektivität zu Propanal bei der Hydrierung von Acrolein an Pt(111) auf einer hohen Desorptionsbarriere von Allylkohol basiert.^[50,56,58] Khanra et al. finden bei theoretischen Rechnung zur Hydrierung von Acrolein an Ag(111) und Pt(111) ähnliche Ergebnisse,^[67] Kliewer et al. konnten hingegen experimentell an Pt(111) keine Allylkohol-spezies unter Reaktionsbedingungen nachweisen.^[85] Um zu verstehen, warum Propanal oder Allylkohol gebildet wird, war es daher nicht nur sinnvoll die Adsorptionsgeometrie der Edukte, sondern auch das Desorptionsverhalten der Produkte zu untersuchen.

Im Falle von Allylkohol zeigten weder statische Experimente, isotherme Desorptionsexperimente bei erhöhter Temperatur noch TPD-Versuche nach Adsorption bei Raumtemperatur Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ auf. Nach Adaption von Sautets Modell für Silberkatalysatoren, die im Gegensatz zu Platinkatalysatoren Acrolein mit höherer Selektivität zu Allylkohol hydrieren, würde man für Ag/SiO₂ erwarten, dass keine einfache Desorption von Propanal erfolgen kann. Experimentell wurde dies bestätigt: im Gegensatz zu Experimenten an SiO₂ bzw. Pt/SiO₂, die eine gewöhnliche Desorption des Propanals zeigen, kommt es im Falle von Ag/SiO₂ zu auffälligen Veränderungen während des Aufheizens. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei Ag/SiO₂ zunächst eine Aldolkondensation des Propanals (Rückgang der Bande um 1716 cm⁻¹) zu 2-Methyl-2-pental (Entstehung der Banden um 1640 cm⁻¹ und 1670 cm⁻¹) erfolgt, bevor alle adsorbierten Spezies die Katalysatoroberfläche während des weiteren Aufheizens verlassen. Wie gezeigt worden ist, tritt bei Ag/SiO₂ im Gegensatz zu SiO₂ nach der Adsorption von Propanal eine zusätzliche breite Bande um 1550 cm⁻¹ auf, die wahrscheinlich durch eine Enolatspezies verursacht wird. Da ein derartiges Verhalten bei SiO₂ nicht zu beobachten ist, kann wie im Fall der Acroleinadsorption an Ag/SiO₂ auch bei der Propanaladsorption von einem zusätzlichen Adsorptionsplatz an Ag/SiO₂ ausgegangen werden. Trotz aller anfänglichen experimentellen Schwierigkeiten war es somit möglich, die Oberflächenreaktion von Propanal zu 2-Methyl-2-pental unter wahrscheinlicher Beteiligung eines Enolat-Intermediats IR-spektroskopisch aufzuklären. Möglich war dies nur, da sich die Bandenlagen des Edukts (1716 cm⁻¹), des vermutlichen Intermediats (1550 cm⁻¹) und des Produkts (1640 cm⁻¹ und 1670 cm⁻¹) nicht

überschneiden und keine sonstigen Banden im interessierenden Bereich zu Störungen führen. Die beobachtete Reaktion während des Aufheizens ist nicht auf Propanal beschränkt, jedoch auf Ag/SiO₂, denn im Falle von SiO₂ oder Pt/SiO₂ wird eine Desorption ohne weitere Auffälligkeiten beobachtet. Im Gegensatz kommt es nach Adsorption von Ethanal und Butanal bei Raumtemperatur an Ag/SiO₂ beim nachfolgenden Aufheizen zu analogen Aldolreaktionen wie bei der Propanaldesorption von Ag/SiO₂.

7.6.5 Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung

Während der selektiven Hydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen werden häufig Aldolkondensationsprodukte als Nebenprodukte festgestellt. [23,189,193,194,198,200,386,488] Es stellt sich daher die Frage, ob im Reaktionsnetzwerk der Hydrierung dieser Substanzen ähnliche Intermediate zu finden sind. In Abb.119 ist die Hydrierung von Acrolein anhand der sequentiellen Übertragung von einem Elektron, Proton, Elektron und Proton dargestellt. Eine derartige Übertragungssequenz wird mechanistisch bei Reduktionen durch Alkalimetall in flüssigem Ammoniak angenommen. [921] Bei einer radikalischen Hydrierung werden zweimal jeweils simultan ein Elektron und Proton, also ein H-Atom übertragen (Abb.119: B-E und N-P). Bei der ionischen Hydrierung werden simultan zwei Elektronen und ein Proton, also ein Hydrid-Ion, transferiert (Abb.119: F=H+I, J, G=L+M) wobei diesem Prozess eine Protonierung nachgeschaltet ist (N-P).

Bei der Hydrierung erfolgt formal der Übertrag von zwei Elektronen und Protonen auf das Substrat, das dadurch reduziert, während der Wasserstoff oxidiert wird. Die Katalysatoroberfläche muss jedoch nicht nur den Redoxprozess ermöglichen, sondern auch die Adsorption der Edukte und Produkte. Dies geschieht beispielsweise im Falle des Acroleins vermutlich über Lewis-saure Ag ^{δ^+} - oder In ^{δ^+} -Zentren (bei Ag-In/SiO₂ [1,32]). Hinsichtlich möglicher Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche ist der Nachweis der Aldolkondensation von aliphatischen Aldehyden an Ag/SiO₂ interessant (vgl. Abschnitt 6.3.5). Die unerwünschte Isomerisierung von gebildetem Allylalkohol zu Propanal verläuft ebenfalls säure-/basenkatalysiert (Abb. 120, isoA bzw. isoB), jedoch in umgekehrter Richtung zur Aldolkondensation (Enol \rightarrow Aldehyd).

Es sei angemerkt, dass der Weg hin zur 3,4-Addition (Abb. 119) energetisch gegenüber den anderen Reaktionspfaden benachteiligt erscheint. Bei einem derartigen Reaktionsverlauf würde ein nicht resonanzstabilisiertes Carbanion gebildet werden; der Weg wird daher in Abb. 119 nicht weiter verfolgt. In Übereinstimmung mit den einfachen Überlegungen in

Abb. 119 finden Lim et al. in theoretischen Rechnungen zur Selektivhydrierung an Silber eine Reaktion hin zum Allylalkohol über die 1,2- bzw. 2,1-Addition (Abb. 119) und hin zum Propanal über die 4,3-Addition (Abb. 119), nicht aber den 3,4-Pfad in Abb.119. ^[285]

Eine - rein statistische - Betrachtung ließe bei Äquivalenz der vier wasserstoffaufnehmenden Zentren (3,4-Addition in diesem Falle zugelassen) eine Hydrierung des Acroleins zu Allylalkohol, 1-Propenol und Propanal (1:1:1) erwarten. Durch Isomerisierung des gebildeten 1-Propenols zu Propanal ergäbe sich bei dieser Betrachtungsweise ein Produktverhältnis von Allylalkohol zu Propanal von 1:2. Auch wenn die zuvor getroffenen Annahmen sicher in der Realität nur eingeschränkt Gültigkeit besitzen, soll das Gedankenexperiment die Bedeutung der Unterdrückung von Isomerisierungsreaktionen verdeutlichen.

Wie Abb.119 entnommen werden kann, tauchen resonanzstabilisierte Enolatradikal- (Abb.119: E) bzw. Enolatspezies (Abb.119: G) im Reaktionsgeflecht auf. Lim et al. ^[285] finden bei den theoretischen Rechnungen zur Selektivhydrierung von Acrolein an Ag(110) und O_{sub}/Ag(111), dass die Reaktion in Richtung Propanal für beide Systeme über den Weg der 4-Addition in Abb.119, in Richtung Allylalkohol bei Ag(110) vorwiegend über die 2-Addition (Abb.119) bzw. bei O_{sub}/Ag(111) über die 1-Addition in Abb.119 verläuft. Im Falle der 4-Addition wird eine an der Ag-Oberfläche stabilisierte Enolatradikalspezies postuliert, man vergleiche auch z.B. Ref. ^[39,74,513]. Somit darf festgehalten werden, dass gewisse Schnittmengen an Reaktionsintermediaten der Hydrierung und Aldolkondensation gegeben sind und das Auftreten geringer Mengen an Aldolkondensationsprodukten während der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen nicht gänzlich überraschend ist. Propanal lässt sich - wie beschrieben - nicht ohne Reaktion von Ag/SiO₂ desorbieren und IR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf das Vorliegen einer enolatartigen Spezies hin. Letztere wird auch durch die vorgenannten theoretischen Rechnungen gefordert. Abb.120 zeigt das erweiterte Reaktionsnetzwerk der Acroleinhydrierung basierend auf Abb.3, als zusätzliche Reaktion ist die Aldolkondensation von Propanal zu 2-Methyl-2-pentenal aufgeführt.

Abschließend soll im Zusammenhang mit der Produktdesorption noch in aller Kürze auf kinetische Aspekte der selektiven Hydrierung von Acrolein eingegangen werden. Das Reaktionsnetzwerk der Acroleinhydrierung ist zu komplex zur Aufstellung eines mikrokinetischen Modells; für die Gesamtreaktion wurde eine Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ/mol ermittelt. ^[20] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Selektivhydrierung von Acrolein an Ag/SiO₂-Katalysatoren konnte nicht ermittelt werden. In Frage kommen

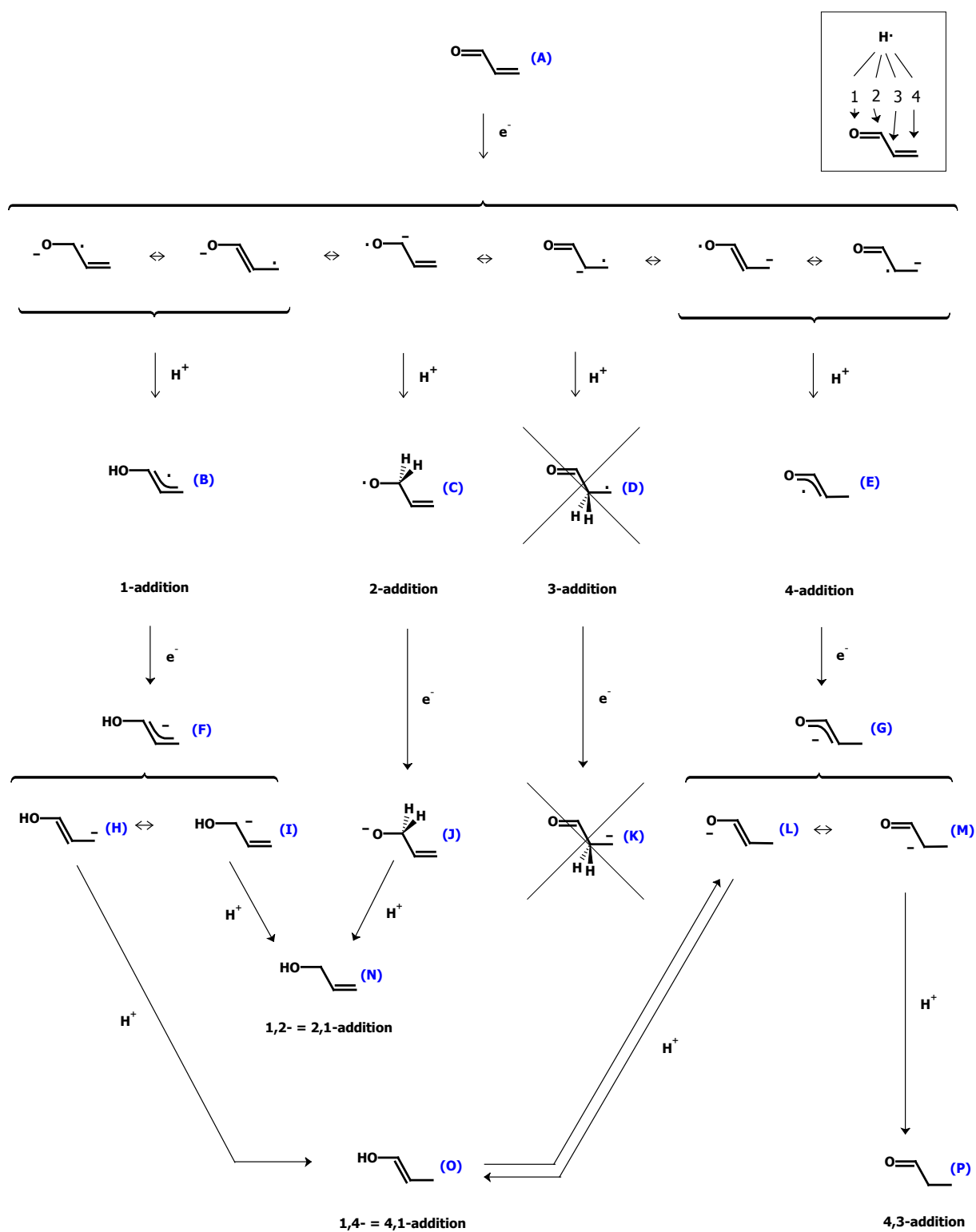


Abb.119 (vgl. ^[921]) Formale Betrachtung der Acroleinhydrierung als e^- , H^+ -Übertragungssequenz

The diagram illustrates a reaction network for the degradation of isoC (isopropyl crotonaldehyde) to isoA or isoB (isopropyl acrolein) and then to isoC (isopropyl crotonaldehyde) via MPVR and AC pathways.

Chemical Structures:

- isoC:** CC(=O)C=C (isopropyl crotonaldehyde)
- isoA or isoB:** CC(=O)C=O (isopropyl acrolein)
- MPVR:** CC(=O)C=O (isopropyl acrolein)
- AC:** CC(=O)C=O (isopropyl acrolein)

Reaction Pathways:

- MPVR:** A reaction pathway involving the conversion of isoC to isoA or isoB and back to isoC.
- AC:** A reaction pathway involving the conversion of isoC to isoA or isoB and back to isoC.

Reaction Mechanism:

The reaction mechanism involves the conversion of isoC to isoA or isoB and back to isoC via MPVR and AC pathways. The diagram shows the chemical structures of the reactants and products, and the reaction pathways connecting them.

217

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu einem besseren Verständnis der selektiven Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen an Silberkatalysatoren beizutragen. Besondere Bedeutung wurde dabei der Charakterisierung der Wasserstoffaktivierung beigemessen. Daneben war auch die Art der Wechselwirkung der bifunktionellen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und der möglichen Produkte mit Silberkatalysatoren von großem Interesse.

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Ag-Katalysatoren wurde in einem weiten Druckbereich vom UHV (TAP) über verminderten Druck von ca. 100 mbar (IR) hin zu Normaldruck (DSC) untersucht. Eine wesentliche Erkenntnis aus den TAP-Experimenten war dabei der Nachweis einer dissoziativen Adsorption von H_2 bzw. D_2 an einem selbsttragenden Silberschwamm durch die Bildung von HD. Auch am verwendeten SiO_2 -Trägermaterial erfolgt eine dissoziative Adsorption von D_2 , was durch den Austausch von Träger-OH-Gruppen deutlich wird. Eine kinetische Analyse ergab, dass im Falle von SiO_2 vermutlich eine dissoziative Langmuir-Adsorptionskinetik vorliegt und zwei freie Oberflächenplätze nötig sind, um die beiden Fragmente des Deuteriummoleküls nach der Dissoziation zu binden. Ein Mechanismus, bei dem ein D_2 -Molekül direkt mit nur einer Träger-OH-Gruppe wechselwirkt, erscheint dagegen nicht wahrscheinlich.^[3] Die Dissoziation von D_2 und der gekoppelte $H \rightarrow D$ -Austausch von Träger-OH-Gruppen am reinen Träger ist für die katalytischen Eigenschaften in der Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen jedoch nicht relevant, da SiO_2 in der Hydrierung von Acrolein keinerlei Aktivität aufweist. Es ist auch für andere Systeme bekannt, dass Austausch von OH-Gruppen an SiO_2 durch Deuterium bei 100°C zwar leicht stattfindet, die Oberfläche allerdings erst oberhalb von 400°C für verschiedene Reaktionen katalytisch aktiv wird.^[590] Im Gegensatz dazu induziert atomarer Wasserstoff oder aber der Spillover von Wasserstoff auf SiO_2 jedoch katalytische Eigenschaften.^[590] Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass der $H \rightarrow D$ -Austausch in Gegenwart von Metallpartikeln auf dem Trägermaterial rascher erfolgt ($SiO_2 < Ag/SiO_2 \ll Pt/SiO_2$). Die beschleunigte Bildung von OD-Gruppen bei Metall/ SiO_2 besitzt eine Indikatorfunktion für die Metall-Träger-Wechselwirkung. Im Falle von Ag/SiO_2 wird daher diskutiert, dass ein Spillover aktivierter Wasserstoffspezies vom Silberpartikel auf den Träger mit anschließender Oberflächendistribution erfolgt; es wird vermutet, dass eine radiale Reaktionsfront vom Silber ausgeht und ein zweidimensionaler Diffusionsprozess erfolgt. Im Gegensatz zum inerten SiO_2 allein wäre so bei Ag/SiO_2 das Ablaufen einer Hydrierreaktion auch an der Trägeroberfläche denkbar.^[3] Auch ein

trägerfreier Silberkatalysator ist in der Lage, Acrolein (wenn auch mit geringfügig schlechterer Selektivität) zu Allylalkohol zu hydrieren.^[20] Es bleibt somit festzuhalten, dass Silber im Gegensatz zu SiO₂ notwendiger Bestandteil des Katalysators ist.

Es ist bekannt, dass an reinen Silberoberflächen keine Aktivierung von Wasserstoff möglich ist, und schon früh wurde auf die Bedeutung von (Sauerstoff-)Verunreinigungen des Silbers auf eine Adsorption an dessen Oberfläche hingewiesen.^[434,456] Unzählige experimentelle Befunde verschiedener Autoren haben weiterhin gezeigt, dass eine Sauerstoffbehandlung von Silberkatalysatoren für die Adsorption von CO, CO₂, Alkenen, Alkanolen und H₂ förderlich ist bzw. diese überhaupt erst ermöglicht. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente bestätigen eine verstärkte Wechselwirkung mit Wasserstoff nach O₂-Behandlung von Silberkatalysatoren sowohl im Niederdruckbereich (TAP) als auch bei Umgebungsdruck (DSC). Im TAP-Experiment wird eine verstärkte HD-Bildung und in DSC-Messungen eine erhöhte Wärmemenge pro Puls verzeichnet. Letzteres kann entweder durch mehr freiwerdende Wärme pro adsorbierter Wasserstoffspezies oder eine höhere Anzahl an adsorbierten Spezies verursacht werden. Bei katalytischen Experimenten^[20,235] sind im gleichen Zusammenhang erhöhte Aktivitäten in der Selektivhydrierung von Acrolein berichtet worden. Nach einer Nachreduktion des oxidativ vorbehandelten Katalysators wird neben einer leicht erhöhten Aktivität eine verstärkte Bildung des gewünschten Allylalkohols bei Hochdruckexperimenten (10 bar) beobachtet. Die nachhaltige Wirkung der Sauerstoffbehandlung wird im Rahmen dieser Arbeit in DSC- und TAP-Experimenten für Normaldruck und Niederdruckbereich bestätigt.

Sauerstoff (Oxidation) und Wasserstoff (Reduktion) stellen Gegenpole dar; die nachhaltige Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften eines Silberkatalysators durch eine O₂-Vorbehandlung spricht gegen eine Vereinigung der Gegensätze während der Hydrierreaktion. Eine Vielzahl von Sauerstoffspezies sind für das Silbersystem beschrieben worden; es stellt sich die Frage, welche für die veränderten Eigenschaften des Silbers nach O₂-Behandlung verantwortlich sind. O_α und O_{nuc} scheiden auf Grund ihrer Reaktivität aus, O_γ konnte experimentell nicht nachgewiesen werden. Durch die Nachhaltigkeit der O₂-Behandlung erscheint das Vorliegen eines geschützten Sauerstoffreservoirs im Silber wahrscheinlich, das während der oxidativen Vorbehandlung besetzt und ggf. durch Nebenreaktionen (Desoxygenierung) in Reaktionsatmosphäre aufgefüllt wird. Die Konzentration möglicher Desoxygenierungs-Nebenprodukte während der Selektivhydrierung ist so gering, dass die Spezies weitgehend katalytisch wirken und nur in geringem Maße verbraucht werden sollte. Insgesamt erscheint das Vorliegen der O_β-Spezies am wahrscheinlichsten. Obgleich die in

Oktaederlücken des Silbers eingebetteten Sauerstoffatome die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Silbervolumens weitgehend unverändert lassen, wird es vermutlich in oberflächennahen Bereichen zur Beeinflussung des Silbers kommen. Man kann vermuten, dass Subsurface-Sauerstoff die Elektronenwolke angrenzender Silberatome polarisiert; beim Katalysator wird es so zu lokalen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Silberoberfläche kommen. Es existieren Hinweise, dass Ag/SiO₂ bereits ohne Sauerstoffbehandlung oberflächlich nicht vollständig metallisch vorliegt. ^[20,235] Derartige Sauerstoffverunreinigungen können aus Produktions- und Lagerungsprozessen stammen und im Silber verbleiben. ^[20] Es ist sehr schwierig, einmal enthaltenen Sauerstoff wieder aus dem Silber zu entfernen. Die nachhaltige Wirkung einer O₂-Behandlung trotz der nachfolgend vorliegenden reduktiven Reaktionsatmosphäre bestätigt diesen Befund. Daneben wurde beschrieben, dass unter Reaktionsatmosphäre ein Eintrag von Sauerstoff durch Zersetzung von Acrolein oder in Form von Wasser möglich ist. Bei Ag/ZnO-Katalysatoren mit sehr guten katalytischen Eigenschaften in der Selektivhydrierung von Acrolein wird auch der Träger als Sauerstoffreservoir diskutiert. ^[3] All dies kann die inaktive, saubere Silberoberfläche soweit verändern, dass eine Hydrierung möglich wird. Dennoch ist die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Silber schwach; hohe Drücke sind erforderlich, um eine ausreichende Oberflächenbedeckung zu erzielen. ^[1] Die Bedeutung der Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Silberoberfläche wird auch aus dem schlechten katalytischen Verhalten von Ag/MgO-Katalysatoren deutlich. Aus IR-Experimenten ^[204,205] zur CO-Adsorption ist bekannt, dass das Silber durch den Trägereinfluss hier weitgehend metallisch vorliegt und daher keine Adsorption von CO erfolgt. Im Falle der Selektivhydrierung von Acrolein ist davon auszugehen, dass die Adsorption der Carbonylgruppe an metallischen Ag⁰-Zentren des Ag/MgO ebenfalls stark eingeschränkt ist und so das katalytische Verhalten erklärt werden kann.

Während dieser Arbeit wurde neben der Wechselwirkung mit Wasserstoff auch die Adsorption α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen an Silberkatalysatoren untersucht. Wie im Falle des Wasserstoffs findet auch hier eine Wechselwirkung mit dem Trägermaterial statt. Die C=O-Gruppe aller eingesetzten Carbonylverbindungen interagiert über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Träger-OH-Gruppen. Da die Oberfläche des SiO₂ wesentlich größer ist als die aktive Silberoberfläche, war es bei der Eduktadsorption in keinem Experiment möglich, Unterschiede zwischen Ag/SiO₂ und SiO₂ festzustellen. Durch Adsorptions-Desorptions-Experimente gelang es schließlich, Adsorbate an Ag/SiO₂ nachzuweisen, die im Falle von SiO₂ nicht vorhanden sind. Im Falle des Acroleins wurde für

verschiedene Silberkatalysatoren in DRIFTS-Experimenten eine Bande um 1670 cm^{-1} identifiziert. Die Bandenposition ist typisch für die Wechselwirkung von Acrolein mit Lewis-aciden Zentren, vergleichbare Werte werden z.B. bei der Adsorption von Acrolein an Co^{n+} -Zentren in Co/SiO_2 bzw. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (1669 cm^{-1}) gefunden. ^[23,24] Die Bandenlage an Ag/SiO_2 stimmt mit den Literaturdaten zur Adsorption von Acrolein an $\text{Ag}(111)$, Silberfilmen und polykristallinem Silber überein. ^[69,665] Im Falle des Silberfilms wird eine Bande bei 1670 cm^{-1} über die Carbonylgruppe koordiniertem Acrolein zugeordnet, theoretische Rechnungen zur Wechselwirkung von Ag^+ -Zentren mit dem Carbonylsauerstoff des Acroleins führen zu einer Bandenlage von 1679 cm^{-1} . ^[69] Die im Falle von Ag/SiO_2 gefundenen Banden legen somit nahe, dass der (bei SiO_2 abwesende) zusätzliche Adsorptionsplatz ein $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentrum ist, das mit der Carbonylgruppe des Acroleins wechselwirkt. Bereits bei der Aktivierung von Wasserstoff ist auf die Bedeutung der Veränderung der lokalen elektronischen Eigenschaften der Silberoberfläche hingewiesen worden. In katalytischen Experimenten ^[20,235] wurde eine Erhöhung der Aktivität in der Selektivhydrierung durch O_2 -Behandlung gefunden, die über die intensivere Wechselwirkung mit H_2 in DSC-Experimenten hinausgeht. Die verstärkte Aktivierung der Carbonylgruppe an einem $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentrum wäre im Einklang mit diesen Befunden. Obgleich es unwahrscheinlich erscheint, dass die Bande in den DRIFTS-Experimenten durch eine unspezifische Adsorption verursacht wurde, kann dennoch keine sichere Aussage hinsichtlich einer aktiven Beteiligung der Spezies an der Selektivhydrierung getroffen werden. Die geringe Bandenintensität gestattet keine Aussage, ob beim Aufheizen in H_2 (nicht gezeigt) nur eine Desorption oder auch Reaktion erfolgt. Die Bande wird bereits durch eine geringfügige Temperaturerhöhung beseitigt. Anders als hochaktive Hydrierkatalysatoren wie Platin, die mitunter zur Folgehydrierung zu Propanol neigen, erfolgt keine ausgeprägte Wechselwirkung der Substrate mit der Silberoberfläche. Durch die im Gegenzug starke Wechselwirkung mit dem Trägermaterial ist es daher sehr schwierig, Aussagen über Reaktionsintermediate der Selektivhydrierung zu treffen.

Obgleich die Nähe der $\delta(\text{HOH})$ -Schwingung von am Träger adsorbiertem Wasser die Interpretation erschwert, werden nach der Desorption von (substituiertem) Acrolein an Ag/SiO_2 schwache Banden im Bereich $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ gefunden, bei SiO_2 fehlen diese dagegen. Die Bandenposition ist typisch für eine π -komplexierte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, dies wäre bei der Anwesenheit von $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren nicht unwahrscheinlich. Gleichzeitig tritt nach der Desorption bei Ag/SiO_2 eine Bande oberhalb von 1700 cm^{-1} auf; die Bandenposition entspricht etwa der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung der jeweiligen gasförmigen α,β -ungesättigten Verbindung. Auch Autoren mit IR-Transmissions-Aufbau ^[38] berichten von zusätzlichen

Absorptionen oberhalb von 1700 cm^{-1} nach Acrolein-Adsorption und DRIFTS-spezifische Gasphaseneinflüsse sind nach Desorption in einem N_2 -Strom sehr unwahrscheinlich. Banden nahe der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung der Gasphase der betreffenden Substanz sind in dieser Arbeit nur bei Molekülen beobachtet worden, die zusätzlich auch eine C=C -Funktionalität besitzen. Eine Kopplung der Banden im Bereich $1600\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ und oberhalb von 1700 cm^{-1} (Verursachung durch eine gemeinsame Spezies) ist auf Grund der geringen Bandenintensitäten kaum zu beurteilen. Dennoch ist auffällig, dass Substituenten einen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} bzw. im Bereich $1675\text{--}1693\text{ cm}^{-1}$ (Wechselwirkung über C=O) haben. Dies wird besonders am Rückgang der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} beim Übergang von Acrolein zu Crotonaldehyd bzw. 2-Methyl-2-pentenal deutlich. Sollten die Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} durch $\nu(\text{C=O})$ einer nur C=C -koordinierten Spezies verursacht werden, wäre die Lage der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung nahe der jeweiligen gasförmigen α,β -ungesättigten Verbindung und der Rückgang der Intensität bei substituierter C=C -Doppelbindung einleuchtend. Eine Verursachung der Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} während der Desorption in N_2 durch Hydrierung zu den Produkten bzw. durch Polymerisation erscheint nicht wahrscheinlich (geringe Wasserstoffspeicherkapazität von Ag/SiO_2 bzw. Desorptionsverhalten der Spezies), kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Von besonderer Bedeutung für die Selektivhydrierung von α,β -ungesättigten Verbindungen zu den ungesättigten Alkoholen scheint der Aufbau einer Konkurrenzsituation zwischen C=C - und C=O -Doppelbindung zu haben. Bei niedrigen Drücken wird eine flache η^4 -Adsorptionsgeometrie zur überwiegenden Bildung von Propanal führen. Bei höheren Drücken und Bedeckungsgraden führt der Platzbedarf der adsorbierten Moleküle zu einer η^2 -Koordination, ^[44,55,77] d.h. beide Doppelbindungen des Moleküls konkurrieren unmittelbar. Im Falle von Pt-Katalysatoren erfolgt bei höherem Druck eine bevorzugte Aktivierung der C=C -Doppelbindung und daher die Hydrierung hin zu den gesättigten Aldehyden. Bei Silberkatalysatoren wird hingegen bei höheren Drücken deutlich mehr ungesättigter Alkohol gebildet. Hier sollte demnach auch verstärkt eine η^2 -Adsorptionsgeometrie mit Wechselwirkung über den Sauerstoff der Carbonylgruppe erfolgen. DRIFTS-Experimente bestätigen eine Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren (1670 cm^{-1}). Von Bedeutung hinsichtlich der Adsorbatgeometrie erscheinen eine Restrukturierung während einer Sauerstoffvorbehandlung, aber auch dynamische Restrukturierungsprozesse der Silberpartikel unter Reaktionsbedingungen. Im Falle von Ag/SiO_2 sind Redispergierung nach Sauerstoffbehandlung und Sintern der Silberpartikel in Reaktionsatmosphäre beobachtet

worden. Dies lässt vermuten, dass unter Reaktionsbedingungen dynamische Restrukturierungsprozesse der Silberoberfläche ohne weiteres möglich sind. Die Tammann-Temperatur von Silber beträgt $T_{\text{Tammann}} \approx 360\text{ °C}$; da für Teilchen im Nanometerbereich eine merkliche Erniedrigung der Schmelztemperatur erfolgt, sollte bei Reaktionstemperaturen von $>300\text{ °C}$ eine Beweglichkeit der Silberatome gegeben sein ($T_{\text{Tammann}}/K \propto T_{\text{Schmelz}}/K$). Eine erhöhte Oberflächenrauheit des Silbers (vorbehandlungs- oder reaktionsinduziert) könnte eine flache Adsorption der α,β -ungesättigten Verbindungen erschweren und generierte Lewis-acide $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren könnten zur Aktivierung der C=O-Doppelbindung führen. Obgleich auch eine Wechselwirkung der C=C-Doppelbindung mit diesen Zentren erfolgt, sollte auf Grund der Polarität der Carbonylgruppe eine verstärkte Aktivierung dieses Molekülteils erfolgen. [1]

In der Literatur finden sich Hinweise, dass nicht nur die Adsorbatgeometrie der Edukte, sondern auch die Produktdesorption Einfluss auf die Selektivität haben kann. Während dieser Arbeit konnten weder in DRIFTS- noch in Transmissions-IR-Experimenten Auffälligkeiten bei der Desorption von Allylalkohol gefunden werden. Bei Ag/SiO_2 ist hingegen eine zusätzliche Adsorptionsstelle für aliphatische Aldehyde vorhanden; im Gegensatz zu SiO_2 oder Pt/SiO_2 kann Propanal nicht ohne Aldolkondensationsreaktion während des Aufheizens desorbiert werden. Eine Bande um 1550 cm^{-1} wird als Reaktionsintermediat (Enolatspezies) vermutet, eine Carboxylatspezies erscheint auf Grund temporaler und thermischer Gesichtspunkte als unwahrscheinlich. Theoretische Rechnungen [285] bestätigen, dass die Reaktion an $\text{Ag}(110)$ und O-modifiziertem $\text{Ag}(111)$ hin zu Propanal über enolatartige Intermediate verläuft. Im Falle von Silber deuten die theoretischen Arbeiten hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts auf die Anlagerung des ersten bzw. zweiten Wasserstoffatoms hin. Die Produktdesorption sollte hier nicht geschwindigkeitsbestimmend sein.

In conclusio bleibt festzuhalten, dass Ag/SiO_2 im Vergleich zu beispielsweise Platinkatalysatoren weniger aktiv ist und nicht zur Folgehydrierung zum gesättigten Alkohol neigt. Die schwächere Wechselwirkung der Substrate mit der Silberoberfläche führt jedoch in Kombination mit einem stark wechselwirkenden Trägermaterial zu erschwerten Bedingungen für die Charakterisierung vorhandener Adsorbate.

Die Elementarzelle der Selektivhydrierung an Silberkatalysatoren beinhaltet elektronisch und strukturell modifizierte Ag-Oberflächenbereiche. Ein Trägermaterial zählt nicht zu den essentiellen Bestandteilen, beeinflusst die katalytischen Eigenschaften jedoch positiv. Die Einlagerung von Sauerstoffatomen in oberflächennahe Bereiche des Silbers nach oxidativer Vorbehandlung kann die Silberoberfläche verändern. Dabei wird ein synergistischer Effekt

beobachtet: Einerseits werden die lokalen elektronischen Eigenschaften der Silberoberfläche (Generierung von $\text{Ag}^{\delta+}$ -Zentren) verändert, was sowohl die Wechselwirkung mit H_2 verstärkt, als auch die Koordination der Carbonylgruppe erleichtert. Andererseits kann eine sauerstoff-induzierte Restrukturierung der Silberoberfläche einer flachen Substratadsorption entgegenwirken und eine Konkurrenzsituation zwischen der C=C- und C=O-Doppelbindung des Substrats generieren. Eine verstärkte Aktivierung der Carbonylgruppe kann in der Folge zur Bildung des gewünschten Allylalkohols führen.

Die Aktivierung von Wasserstoff an Silberkatalysatoren ist für die Selektivhydrierung α,β -ungesättigter Verbindungen vermutlich nicht limitierend. Die Reaktion erfordert dennoch höhere Temperaturen ($>250^\circ\text{C}$), hier sollte im Falle von Ag-Katalysatoren die Produktdesorption leicht erfolgen. Um bei diesen Temperaturen eine flache Substratadsorption auf Grund eines niedrigeren Bedeckungsgrades zu vermeiden, muss eine Kompensation über erhöhten Druck erfolgen. Bei diesen Bedingungen lassen sich α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen durch den Einsatz von Silberkatalysatoren wie Ag-In/ SiO_2 mit hoher Selektivität zu den gewünschten ungesättigten Alkoholen hydrieren.

9 Referenzen

- [1] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F.C. Jentoft, J. Kröhnert, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3559-3569.
- [2] F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, M. Lucas, J. Radnik, C. Roth, P. Claus, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19555-19559.
- [3] J. Hohmeyer, E.V. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.*, **2009**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [4] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit*, **2006**, 40, 92-103.
- [5] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit*, **2006**, 40, 126-135.
- [6] J. Hagen, *Industrial Catalysis - A Practical Approach*, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [7] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Chemische Technik - Prozesse und Produkte - Band 1: Methodische Grundlagen*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [8] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (editors), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, **2008**.
- [9] R. Imbihl, R.J. Behm, R. Schlögl, *Bunsenmagazin*, **2006**, 2, 23-26.
- [10] J.W. Döbereiner, *Die neuesten und wichtigsten physikalisch-chemischen Entdeckungen*, **1823**, 1-14.
- [11] J.W. Döbereiner, *Ann. Phys.*, **1823**, 74, 269-273.
- [12] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, **1995**, 197.
- [13] Prof. Fessner, *Vorlesung Bio-Organische Chemie*, SS 2002.
- [14] F.M. Menger, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 128-134.
- [15] F.M. Menger, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 206-212.
- [16] T.C. Bruice, F.C. Lightstone, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 127-136.
- [17] Zum Zeitpunkt der Fertigstellung des Referenzabschnitts war die URL des Bildes nicht mehr verfügbar. Der Autor dieser Arbeit wünschte, den Urheber der Aufnahme an dieser Stelle für seine photographische Leistung würdigen zu können.
- [18] M.A. Fox, J.K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1995**.
- [19] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, 218, 405-423.

- [20] M. Bron, *Habilitationsschrift, Technische Universität Darmstadt*, **2009**.
- [21] T.H. Vanderspur, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1980**, 333, 155-164.
- [22] R.L. Augustine, *Catal. Today*, **1997**, 37, 419-440.
- [23] J.E. Bailie, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 4389-4394.
- [24] J.E. Bailie, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 136, 35-46.
- [25] P.Y. Bruice, *Organic Chemistry, 4th ed., Prentice Hall, New Jersey*, **2003**.
- [26] D.N. Kursanov, Z.N. Parnes, *Russ. Chem. Rev.*, **1969**, 38, 812-821.
- [27] Jian-Xin Chen, J.F. Daeuble, D.M. Brestensky, J.M. Stryker, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2153-2166.
- [28] R. Imbihl, R.J. Behm, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3459.
- [29] M. Bäumer, J. Libuda, K.M. Neyman, N. Rösch, G. Rupprechter, H.J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3541-3558.
- [30] J. Perez-Ramirez, E.V. Kondratenko, *Catal. Today*, **2007**, 121, 160-169.
- [31] V. Ponec, *Appl. Catal., A*, **1997**, 149, 27-48.
- [32] F. Haaß, M. Bron, H. Fuess, P. Claus, *Appl. Catal., A*, **2007**, 318, 9-16.
- [33] P. Claus, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 51-62.
- [34] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1998**, 40, 81-126.
- [35] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1905-1911.
- [36] Zhe Li, Zhao-Xu Chen, Guojun Kang, Xiang He, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2008**, 870, 61-64.
- [37] H. Yoshitake, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 2021-2034.
- [38] H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 503-510.
- [39] K.H. Schulz, D.F. Cox, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 647-655.
- [40] C.M. Pradier, T. Birchem, Y. Berthier, G. Cordier, *Catal. Lett.*, **1994**, 29, 371-378.
- [41] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **1995**, 152, 217-236.
- [42] T.B.L.W. Marinelli, V. Ponec, *J. Catal.*, **1995**, 156, 51-59.
- [43] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Catal. Lett.*, **1998**, 50, 173-177.
- [44] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **2002**, 211, 398-406.

- [45] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, A. Scheybal, B. Steinhauer, M. Hävecker, R. Födisch, D. Hönicke, R. Schlögl, P. Claus, *Catal. Commun.*, **2005**, 6, 371-374.
- [46] T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec, *J. Catal.*, **1995**, 151, 431-438.
- [47] Ching-Shiun Chen, Hsiu-Wei Chen, Wu-Hsun Cheng, *Appl. Catal., A*, **2003**, 248, 117-128.
- [48] M.G. Musolino, P. De Maio, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 208, 219-224.
- [49] Xiaoling Luo, Dianyong Tang, Ming Li, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2005**, 714, 61-72.
- [50] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 5413-5416.
- [51] A.J. Urquhart, F.J. Williams, O.P.H. Vaughan, R.L. Cropley, R.M. Lambert, *Chem. Commun.*, **2005**, 1977-1979.
- [52] C. Mohr, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2002**.
- [53] R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner, *J. Catal.*, **2003**, 217, 354-366.
- [54] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **2003**, 220, 115-126.
- [55] D. Loffreda, Y. Jugnet, F. Delbecq, J.C. Bertolini, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9085-9093.
- [56] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5279-5282.
- [57] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *Proc. NIC Symposium 2006*, **2006**, 32, 75-82.
- [58] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1316-1323.
- [59] B. Coq, F. Figueras, P. Geneste, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 78, 211-226.
- [60] T. Birchem, C.M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, *J. Catal.*, **1994**, 146, 503-510.
- [61] A.N. Patil, M.A. Bañares, Xinjian Lei, T.P. Fehlner, E.E. Wolf, *J. Catal.*, **1996**, 159, 458-472.
- [62] B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, F. Figueras, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10180-10188.
- [63] M.E. Chiu, D.J. Watson, G. Kyriakou, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 7692-7696.
- [64] P. Sautet, *Top. Catal.*, **2000**, 13, 213-219.
- [65] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 203, 203-211.

- [66] M.E. Chiu, G. Kyriakou, F.J. Williams, D.J. Watson, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *Chem. Commun.*, **2006**, 1283-1285.
- [67] B.C. Khanra, Y. Jugnet, J.C. Bertolini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 208, 167-174.
- [68] K.H. Lim, Z.X. Chen, K.M. Neyman, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 420, 60-64.
- [69] S. Fujii, N. Osaka, M. Akita, K. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6994-7001.
- [70] G.F. Santori, M.L. Casella, O.A. Ferretti, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 186, 223-239.
- [71] A.J. Marchi, D.A. Gordo, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguia, *Appl. Catal., A*, **2003**, 249, 53-67.
- [72] A. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **1999**, 183, 344-354.
- [73] E. Gebauer-Henke, J. Grams, E. Szubiakiewicz, J. Farbotko, R. Touroude, J. Rynkowski, *J. Catal.*, **2007**, 250, 195-208.
- [74] Hideaki Yoshitake, Yasuhiro Iwasawa, *J. Catal.*, **1990**, 125, 227-242.
- [75] R.L. Augustine, *Adv. Catal.*, **1976**, 25, 56-80.
- [76] M.A. Vannice, *Catal. Today*, **1992**, 12, 255-267.
- [77] D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 405, 434-439.
- [78] M.E. Chiu, D.J. Watson, G. Kyriakou, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7530-7534.
- [79] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.*, **2004**, 223, 328-339.
- [80] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 121, 69-80.
- [81] J.C. de Jesús, F. Zaera, *Surf. Sci.*, **1999**, 430, 99-115.
- [82] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent, G. Tourillon, *Surf. Sci.*, **1996**, 350, 60-78.
- [83] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent, G. Tourillon, *Surf. Sci.*, **1996**, 359, 10-16.
- [84] N. Györfy, Z. Paál, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 295, 24-28.
- [85] C.J. Kliewer, M. Bieri, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9958-9966.
- [86] Chuan-Ming Wang, Kang-Nian Fan, Zhi-Pan Liu, *J. Catal.*, **2009**, 266, 343-350.
- [87] Nagendranath Mahata, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal., A*, **2008**, 339, 159-168.
- [88] S. Laref, F. Delbecq, D. Loffreda, *J. Catal.*, **2009**, 265, 35-42.
- [89] B. Campo, G. Santori, C. Petit, M. Volpe, *Appl. Catal., A*, **2009**, 359, 79-83.
- [90] N.M. Bertero, A.F. Trasarti, B. Moraweck, A. Borgna, A.J. Marchi, *Appl. Catal., A*, **2009**, 358, 32-41.
- [91] M. Boronat, M. May, F. Illas, *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 3284-3290.

- [92] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13947-13967.
- [93] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, Y. Jugnet, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 3701-3718.
- [94] Luis E. Murillo, Amit M. Goda, Jingguang G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7101-7105.
- [95] M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Födisch, D. Hönicke, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.*, **2005**, *234*, 37-47.
- [96] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal., A*, **2005**, *292*, 1-49.
- [97] D. Sokolskii, N. Anisimova, A. Zharmagambetova, S. Mukhamedzhanova, L. Edygenova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, *33*, 399-403.
- [98] U.K. Singh, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **2001**, *199*, 73-84.
- [99] V. Ponec, *Appl. Catal., A*, **2001**, *222*, 31-45.
- [100] G.A. Martin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1988**, *30*, 519-562.
- [101] L. Guzzi, *Catal. Today*, **2005**, *101*, 53-64.
- [102] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **1996**, *164*, 152-165.
- [103] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **1952**, *35*, 446-450.
- [104] H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.*, **1966**, *46*, 89.
- [105] P. Albers, J. Pietsch, S.F. Parker, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *173*, 275-286.
- [106] R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, *Helv. Chim. Acta*, **1987**, *70*, 627-679.
- [107] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, *28*, 867-870.
- [108] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, *77*, 110-114.
- [109] W.F. Tuley, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, 3061-3068.
- [110] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.*, **1991**, *8*, 9-14.
- [111] E. Tronconi, C. Crisafulli, S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*, 1766-1770.
- [112] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal., A*, **1996**, *136*, 231-248.
- [113] J.L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon, *J. Catal.*, **1998**, *174*, 246-249.
- [114] J.L. Margitfalvi, G. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos, A. Vértés, *J. Catal.*, **2000**, *190*, 474-477.
- [115] D.I. Jerdev, A. Olivas, B.E. Koel, *J. Catal.*, **2002**, *205*, 278-288.

- [116] N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1782-1788.
- [117] P. Kluson, L. Cervený, *Appl. Catal., A*, **1995**, 128, 13-31.
- [118] J.E. Bludworth, M.O. Robeson, H.A. Truby, Jr., Celanese Corporation of America, *US 2462301*, **1949**.
- [119] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.*, **1993**, 17, 55-61.
- [120] R. Adams, B.S. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, 48, 477-482.
- [121] T. Birchem, C.M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, *J. Catal.*, **1996**, 161, 68-77.
- [122] P.N. Rylander, N.G. Himmelstein, Engelhard Industries, Inc., *US 3284517*, **1966**.
- [123] P.N. Rylander, D.R. Steele, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 10, 1579-1580.
- [124] S. Galvagno, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1729-1731.
- [125] C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 99-100.
- [126] B. Coq, F. Figuéras, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *Catal. Lett.*, **1993**, 22, 189-195.
- [127] P. Claus, B. Lücke, K. Schrödter, *Chem. Ing. Tech.*, **1994**, 66, 967-969.
- [128] P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 1340-1344.
- [129] H. Berndt, P. Claus, H. Mehner, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 1332-1337.
- [130] P. Claus, M. Lucas, H. Münzner, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., *DE 19533578*, **1996**.
- [131] S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 120, L17-L22.
- [132] A.B. da Silva, E. Jordao, M.J. Mendes, P. Fouilloux, *Appl. Catal., A*, **1997**, 148, 253-264.
- [133] F. Coloma, J. Llorca, N. Homs, P.R. de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3063-3069.
- [134] K. Liberková, R. Touroude, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 180, 221-230.
- [135] P. Birke, P. Claus, R. Geyer, P. Kraak, M. Lucas, R. Schödel, KataLeuna GmbH Catalysts, *DE 19819396*, **1999**.
- [136] B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, M.G. Warawdekar, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 85, 215-228.
- [137] S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *Appl. Catal., A*, **1999**, 182, 41-51.

- [138] S. Recchia, C. Dossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J. Catal.*, **1999**, *184*, 1-4.
- [139] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal., A*, **2001**, *205*, 227-237.
- [140] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.*, **2001**, *204*, 450-459.
- [141] L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni, *J. Catal.*, **1999**, *182*, 186-198.
- [142] I.M. Vilella, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, K. Lázár, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Appl. Catal., A*, **2007**, *326*, 37-47.
- [143] J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *268*, 227-234.
- [144] J.L. Margitfalvi, I. Borbath, M. Hegedus, A. Tompos, *Appl. Catal., A*, **2002**, *229*, 35-49.
- [145] A.M. Silva, O.A.A. Santos, M.J. Mendes, E. Jordao, M.A. Fraga, *Appl. Catal., A*, **2003**, *241*, 155-165.
- [146] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal., A*, **2004**, *257*, 201-211.
- [147] F. Ammari, C. Milone, R. Touroude, *J. Catal.*, **2005**, *235*, 1-9.
- [148] J.N. Coupé, E. Jordão, M.A. Fraga, M.J. Mendes, *Appl. Catal., A*, **2000**, *199*, 45-51.
- [149] P. Claus, *Appl. Catal., A*, **2005**, *291*, 222-229.
- [150] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, P. Claus, M. Wollny, N. Oldenburg, *Chem. Ing. Tech.*, **2006**, *78*, 923-929.
- [151] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, *30*, 481-486.
- [152] M. Consonni, D. Jokic, D.Y. Murzin, R. Touroude, *J. Catal.*, **1999**, *188*, 165-175.
- [153] D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot, *Catal. Lett.*, **1989**, *3*, 53-58.
- [154] Yan Pei, Huarong Hu, Jing Fang, Minghua Qiao, Weilin Dai, Kangnian Fan, Hexing Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *211*, 243-249.
- [155] V.V. Abalyaeva, A.S. Astakhova, É.N. Bakhanova, M.L. Khidekel', *Russ. Chem. Bull.*, **1969**, *18*, 77-82.
- [156] T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Appl. Catal., A*, **2006**, *314*, 64-72.
- [157] T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Appl. Catal., A*, **2006**, *314*, 73-80.

- [158] P. Beccat, J.C. Bertolini, Y. Gauthier, J. Massardier, P. Ruiz, *J. Catal.*, **1990**, *126*, 451-456.
- [159] P. Claus, P. Kraak, R. Schödel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *108*, 281-288.
- [160] J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *86*, 179-204.
- [161] B. Didillon, J.P. Candy, F. Le Peletier, O.A. Ferretti, J.M. Basset, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, *78*, 147-154.
- [162] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.*, **2002**, *210*, 127-136.
- [163] C.G. Raab, M. Englisch, T.B.L.W. Marinelli, J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, *78*, 211-218.
- [164] F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude, *J. Catal.*, **2004**, *221*, 32-42.
- [165] P. Concepción, A. Corma, J. Silvestre-Albero, *Top. Catal.*, **2007**, *46*, 31-38.
- [166] J.C.S. Wu, Tai-Shin Cheng, Chao-Ling Lai, *Appl. Catal., A*, **2006**, *314*, 233-239.
- [167] P. Mertens, J. Wahlen, Xingpu Ye, H. Poelman, D. De Vos, *Catal. Lett.*, **2007**, *118*, 15-21.
- [168] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Anderson, *J. Catal.*, **2004**, *223*, 179-190.
- [169] A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, **2002**, *212*, 94-103.
- [170] C.G. Raab, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal.*, **1992**, *75*, 71-79.
- [171] E.V. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 1243-1246.
- [172] C. Raab, J. Lercher, *Catal. Lett.*, **1993**, *18*, 99-109.
- [173] J. Ruiz-Martínez, Y. Fukui, T. Komatsu, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.*, **2008**, *260*, 150-156.
- [174] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal., A*, **1996**, *148*, 63-80.
- [175] A. Borgna, B.G. Anderson, A.M. Saib, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A.E.T. (Ton) Kuiper, Yde Tamminga, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 17905-17914.
- [176] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, D. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *49*, 223-232.

- [177] T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming, V. Ponc, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 1211-1222.
- [178] Xiang He, Zhao-Xu Chen, Guo-Jun Kang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 12325-12330.
- [179] A. Siani, O.S. Alexeev, G. Lafaye, M.D. Amiridis, *J. Catal.*, **2009**, 266, 26-38.
- [180] G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A.P.J. Pijpers, J. Schwank, *Appl. Catal., A*, **2002**, 227, 105-115.
- [181] A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggera, M.L. Casella, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1665-1669.
- [182] G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot, *Appl. Catal., A*, **2004**, 257, 107-117.
- [183] J. Álvarez-Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Arcoya, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 110, 186-196.
- [184] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Capannelli, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 78, 227-236.
- [185] J. Álvarez-Rodríguez, M. Cerro-Alarcón, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Arcoya, *Appl. Catal., A*, **2008**, 348, 241-250.
- [186] G.A. Somorjai, Y.G. Borodko, *Catal. Lett.*, **2001**, 76, 1-5.
- [187] S.M. Davis, F. Zaera, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 104, 7453-7461.
- [188] F. Zaera, G.A. Somorjai, *Langmuir*, **2002**, 2, 686-688.
- [189] H.A. Abdullah, C.H. Rochester, J.A. Anderson, J.E. Bailie, N.V. Richardson, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3925-3932.
- [190] Yuriko Nitta, Yoshifumi Hiramatsu, Toshinobu Imanaka, *J. Catal.*, **1990**, 126, 235-245.
- [191] P. Reyes, M.C. Aguirre, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 164, 245-251.
- [192] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal., A*, **2000**, 192, 289-297.
- [193] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 283-290.
- [194] G.J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, C.H. Rochester, *Catal. Lett.*, **1994**, 23, 127-133.
- [195] J.E. Bailie, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 2331-2336.
- [196] G.J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, M.B. Padley, C.H. Rochester, *J. Catal.*, **1994**, 148, 464-469.

- [197] G.J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, C.H. Rochester, *Appl. Catal., A*, **1992**, 83, L7-L13.
- [198] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.*, **1999**, 2151-2152.
- [199] M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King, *J. Catal.*, **1994**, 148, 438-452.
- [200] G.J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, M.B. Padley, C.H. Rochester, *J. Catal.*, **1994**, 148, 453-463.
- [201] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 177, 209-214.
- [202] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, *Catal. Commun.*, **2001**, 2, 291-294.
- [203] J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, Jian-Guo Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4113-4121.
- [204] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, John Wiley and Sons, **2003**.
- [205] A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, *Appl. Catal., A*, **1994**, 120, 7-15.
- [206] J. Hájek, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D.Y. Murzin, I. Paseka, T. Heikkilä, E. Laine, P. Laukkanen, J. Väyrynen, *Appl. Catal., A*, **2003**, 251, 385-396.
- [207] C.E. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus, *J. Catal.*, **2009**, 261, 1-8.
- [208] P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke, D. Hönicke, *Appl. Catal., A*, **1997**, 165, 429-441.
- [209] P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2766-2775.
- [210] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, **1998**, 178, 649-657.
- [211] M. Abid, R. Touroude, *Catal. Lett.*, **2000**, 69, 139-144.
- [212] M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, *Appl. Catal., A*, **2001**, 217, 219-229.
- [213] M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher, *J. Catal.*, **1997**, 166, 25-35.
- [214] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, L. Hilaire, *Appl. Catal., A*, **2000**, 203, 335-348.
- [215] M. Vannice, *Top. Catal.*, **1997**, 4, 241-248.
- [216] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal., A*, **2001**, 213, 1-24.
- [217] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal., A*, **2003**, 248, 59-65.
- [218] M.A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.*, **1989**, 115, 65-78.
- [219] J. Kaspar, M. Graziani, G. Picasso Escobar, A. Trovarelli, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 72, 243-251.

- [220] W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5709-5717.
- [221] S. Schimpf, M. Lucas, D. Hönicke, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, *74*, 1564-1568.
- [222] C. Hoang-Van, O. Zegaoui, *Appl. Catal., A*, **1997**, *164*, 91-103.
- [223] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 208-216.
- [224] F. Coloma, J. Coronado, C. Rochester, J. Anderson, *Catal. Lett.*, **1998**, *51*, 155-162.
- [225] P. Concepción, A. Corma, J. Silvestre-Albero, V. Franco, J.Y. Chane-Ching, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5523-5532.
- [226] B.C. Campo, S. Ivanova, C. Gigola, C. Petit, M.A. Volpe, *Catal. Today*, **2008**, *133-135*, 661-666.
- [227] A.M. Ruppert, T. Paryjczak, *Appl. Catal., A*, **2007**, *320*, 80-90.
- [228] P. Reyes, M.C. Aguirre, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *J. Catal.*, **2002**, *208*, 229-237.
- [229] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 170-175.
- [230] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.*, **1978**, *55*, 29-35.
- [231] P. Claus, D. Selent, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, *67*, 586-589.
- [232] M. Arai, A. Obata, K. Usui, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Appl. Catal., A*, **1996**, *146*, 381-389.
- [233] J.L. Solomon, R.J. Madix, J. Stöhr, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 5316-5322.
- [234] J.L. Solomon, R.J. Madix, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6241-6244.
- [235] M. Bron, D. Teschner, U. Wild, B. Steinhauer, A. Knop-Gericke, C. Volckmar, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *Appl. Catal., A*, **2008**, *341*, 127-132.
- [236] L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *105*, 93-101.
- [237] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, *Catal. Lett.*, **1990**, *5*, 175-181.
- [238] A.A. Wismeijer, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1985**, *29*, 311-316.
- [239] D.G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc, P. Gallezot, *J. Catal.*, **1991**, *131*, 401-411.
- [240] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard, *Catal. Lett.*, **1990**, *5*, 169-174.
- [241] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, A. Arcoya, *Appl. Catal., A*, **2009**, *366*, 114-121.
- [242] N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, *GB 749723*, **1956**.
- [243] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **1969**, *15*, 189-230.

- [244] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Adv. Catal.*, **1972**, 22, 75-113.
- [245] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.*, **1989**, 36, 55-172.
- [246] J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.*, **1997**, 8, 269-287.
- [247] R.G. Greenler, K.D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, *Surf. Sci.*, **1985**, 152-153, 338-345.
- [248] N. Kumar, T.S. King, R.D. Vigil, *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 4973-4979.
- [249] S. Galvagno, C. Milone, A. Donate, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.*, **1993**, 18, 349-355.
- [250] S. Galvagno, G. Capannelli, *J. Mol. Catal.*, **1991**, 64, 237-246.
- [251] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.*, **2003**, 213, 86-94.
- [252] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today*, **2002**, 72, 63-78.
- [253] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11430-11439.
- [254] Masahiko Arai, Ken-ichi Usui, Yoshiyuki Nishiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1853-1854.
- [255] J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, **2008**, 253, 159-166.
- [256] Yuriko Nitta, Kenji Ueno, Toshinobu Imanaka, *Appl. Catal.*, **1989**, 56, 9-22.
- [257] S. Krompiec, N. Kuznik, M. Krompiec, R. Penczek, J. Mrzigod, A. Tórz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 253, 132-146.
- [258] V. Branchadell, C. Crévisy, R. Grée, *Chem. - Eur. J.*, **2003**, 9, 2062-2067.
- [259] R.C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 1-24.
- [260] H. Bricout, E. Monflier, J.F. Carpentier, A. Mortreux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1739-1744.
- [261] T. Martinek, Á. Molnár, T. Katona, M. Bartók, A. Lovas, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 112, 85-92.
- [262] O.V. Krylov, V.A. Matyshak, *Russ. Chem. Rev.*, **1994**, 63, 559-574.
- [263] B.M. Trost, R.J. Kulawiec, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 3039-3042.
- [264] R.L. Brainard, C.G. Peterson, R.J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4553-4561.
- [265] A.A. Belyi, L.G. Chigladze, A.L. Rusanov, G.T. Gurgenedze, M.E. Vol'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **1983**, 32, 2400-2404.
- [266] H. Alper, K. Hachem, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2269-2270.

- [267] V.M. Varushchenko, G.A. Bogdanovskii, L.N. Kuz'micheva, B.D. Polkovnikov, *Russ. Chem. Bull.*, **1972**, 21, 2260-2262.
- [268] W.T. Hendrix, F.G. Cowherd, J.L. von Rosenberg, *Chem. Commun. (London)*, **1968**, 97-99.
- [269] R. Damico, T. Logan, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 2356-2358.
- [270] R.W. Goetz, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1549-1550.
- [271] L.K. Freidlin, M.F. Abidova, A.S. Sultanov, *Russ. Chem. Bull.*, **1958**, 7, 475-477.
- [272] Yoshinori Nagase, Hideshi Hattori, Kozo Tanabe, *Chem. Lett.*, **1983**, 12, 1615-1618.
- [273] V. Cadierno, S.E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-Alvarez, J.A. Sordo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1360-1370.
- [274] E. Taskinen, M. Laine, *Struct. Chem.*, **1997**, 8, 367-372.
- [275] D.V. McGrath, R.H. Grubbs, *Organometallics*, **1994**, 13, 224-235.
- [276] N. Kuznik, S. Krompiec, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 222-233.
- [277] T. Ohmura, Y. Yamamoto, N. Miyaoura, *Organometallics*, **1999**, 18, 413-416.
- [278] S.H. Bergens, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 958-967.
- [279] K. Tani, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1845-1854.
- [280] B.M. Trost, R.J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2027-2036.
- [281] C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **1999**, 18, 4230-4233.
- [282] Shinichi Inoue, Hidemasa Takaya, Kazuhide Tani, Sei Otsuka, Tsuneo Sato, Ryoji Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4897-4905.
- [283] É.N. Bakhanova, A.S. Astakhova, K.A. Brikshtein, V.G. Dorokhov, V.I. Savchenko, M.L. Khidekel, *Russ. Chem. Bull.*, **1972**, 21, 1934-1938.
- [284] Jung-Hui Wang, Chao-Ming Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11521-11522.
- [285] Kok Hwa Lim, A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.M. Neyman, M. Bron, P. Claus, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 13231-13240.
- [286] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [287] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**.
- [288] B. Tollens, R. Weber, T. Kempf, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**, 156, 129-134.
- [289] A. Henninger, B. Tollens, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**, 156, 134-142.
- [290] B. Tollens, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**, 156, 142-149.
- [291] F.D. Chattaway, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1915**, 107, 407-410.
- [292] S. Coffey, C.F. Ward, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1921**, 119, 1301-1306.
- [293] O. Kamm, C.S. Marvel, *Org. Synth.*, **1921**, 1, 15.

- [294] K. Dachlauer, F. Osterloh, IG Farbenindustrie AG, *DE 520939*, **1928**.
- [295] E. Arceo, P. Marsden, R.G. Bergman, J.A. Ellman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3357-3359.
- [296] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [297] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2007**.
- [298] H. De V. Finch, A. De Benedictis, N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, *DE 1057598*, **1959**.
- [299] N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, *GB 755600*, **1956**.
- [300] S.A. Ballard, H. De V. Finch, E.A. Peterson, Shell Development Co., *US 2767221*, **1956**.
- [301] Yuuji Shimasaki, Youichi Hino, Michio Ueshima, Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., *US 4731488*, **1988**.
- [302] Y. Watanabe, M. Kurashige, Mitsubishi Petrochemicals, *EP 582277*, **1994**.
- [303] Yoshihisa Watanabe, Mitsuhiko Kurashige, Mitsubishi Petrochemical Company, Ltd., *US 5347056*, **1994**.
- [304] W.T. Reichle, Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, *US 5354915*, **1994**.
- [305] Shell Internationale Research Maatschappij N.V., *GB 886131*, **1962**.
- [306] E. Youngman, F.F. Rust, Shell Oil Company, *US 2991306*, **1961**.
- [307] S.C. Tsang, R. Burch, S. Nishiyama, D. Gleeson, N.A. Cruise, A. Glidle, V. Caps, *Nanostruct. Mater.*, **1999**, 12, 999-1002.
- [308] C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 1007-1017.
- [309] M.R. Johnson, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1041-1045.
- [310] British Celanese Ltd., *GB 610613*, **1948**.
- [311] D.M. Fenton, *US 3692849*, **1972**.
- [312] B.T. Pennington, Olin Corporation, *US 4785134*, **1988**.
- [313] W. Reppe, K. Klager, O. Schlichting, BASF AG, *DE 895450*, **1953**.
- [314] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, H. Friederich, BASF AG, *DE 901538*, **1953**.
- [315] C. Rasp, G. Scharfe, Bayer AG, *DE 2504981*, **1977**.
- [316] Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Toshiaki Sodesawa, Nozomi Honda, Hideya Shimizu, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 77-81.
- [317] Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Toshiaki Sodesawa, Nozomi Honda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 221, 177-183.

- [318] M.W. Tamele, H.P.A. Groll, Shell Development Company, *US 2072016*, **1937**.
- [319] F. Köhler, Röhm & Haas Company, *US 2323781*, **1943**.
- [320] F. Köhler, Röhm & Haas GmbH, *DE 764049*, **1945**.
- [321] C.O. Young, G.H. Law, Carbide & Carbon Chemicals Corporation, *US 1917179*, **1933**.
- [322] G.W. Fowler, J.T. Fitzpatrick, Carbide and Carbon Chemicals Corporation, *US 2426264*, **1947**.
- [323] W. Po-sum Shum, Arco Chemical Technology, L.P., *US 6803491*, **2004**.
- [324] E. Charles, M.E. Degeorges, A. Thizy, Société Progil, *DE 1197077*, **1966**.
- [325] G. Schreyer, H. Tanner, W. Schuler, W. Weigert, Degussa, *DE 1801210*, **1974**.
- [326] Carbide and Carbon Chemicals Corporation, *GB 603815*, **1948**.
- [327] Progil, *GB 969344*, **1964**.
- [328] Degussa, *GB 1214760*, **1970**.
- [329] R.W. Fourie, R.L. Maycock, G.H. Riesser, Shell Oil Company, *US 3209037*, **1965**.
- [330] G.G. Kolomeyer, J.S. Oyloe, Millennium Specialty Chemicals, *US 6835686*, **2004**.
- [331] G. Roscher, H. Schmitz, Hoechst AG, *DE 1949537*, **1978**.
- [332] Farbwerke Hoechst AG, *GB 1286700*, **1972**.
- [333] W.E. Smith, General Electric Co., *DE 2510444*, **1975**.
- [334] W.E. Smith, General Electric Co., *DE 2510531*, **1975**.
- [335] W.E. Smith, General Electric Company, *US 4092368*, **1978**.
- [336] J. Grolig, G. Scharfe, W. Swodenk, Bayer AG, *DE 1939142*, **1971**.
- [337] Hisashi Kisaki, Yukihiro Tsutsumi, Koshuke Takeshige, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., *US 3917676*, **1975**.
- [338] G. Scharfe, W. Schwerdtel, W. Swodenk, B. Engelhard, J. Grolig, M. Martin, K.H. Reissinger, Bayer AG, *US 3970713*, **1976**.
- [339] Kenichi Sano, Kenichiro Maki, Hideyuki Kamei, Showa Denko K.K., *US 5011980*, **1991**.
- [340] G. Scharfe, J. Grolig, K.H. Reissinger, W. Schwerdtel, B. Engelhard, M. Martin, W. Swodenk, Bayer AG, *DE 1933538*, **1980**.
- [341] G. Scharfe, W. Schwerdtel, W. Swodenk, B. Engelhard, J. Grolig, M. Martin, K.H. Reissinger, Bayer AG, *GB 1298929*, **1972**.
- [342] E.C. Shokal, T.W. Evans, Shell Development Company, *US 2428590*, **1947**.
- [343] Shell Development Company, *GB 577992*, **1946**.

- [344] A.B. Ash, R.E. Carlson, N. Koslin, T.H. Vaughn, Wyandotte Chemicals Corporation, *US 2441540*, **1948**.
- [345] T.H. Vanderspurt, Celanese, *DE 2734811*, **1978**.
- [346] T.H. Vanderspurt, Celanese, *US 4127508*, **1978**.
- [347] P.D. Taylor, T.H. Vanderspurt, Celanese Corporation, *US 4083882*, **1978**.
- [348] T.H. Vanderspurt, Celanese Corporation, *US 4096193*, **1978**.
- [349] P.D. Taylor, T.H. Vanderspurt, A.B. Conciatori, Celanese Corporation, *US 4161616*, **1979**.
- [350] T.H. Vanderspurt, Celanese Corp, *GB 1549084*, **1979**.
- [351] T.H. Vanderspurt, Celanese Corp, *GB 1549085*, **1979**.
- [352] H. Brendlein, Degussa, *DE 858247*, **1952**.
- [353] T.H. Vanderspurt, Celanese, *US 4072727*, **1978**.
- [354] R. Födisch, *Dissertation, Technische Universität Chemnitz*, **2003**.
- [355] B. Steinhauer, *Dissertation, Technische Universität Berlin*, **2007**.
- [356] C. Hamel, M. Bron, P. Claus, A. Seidel-Morgenstern, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2005**, 3, A10.
- [357] J.C. de Jesús, F. Zaera, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 237-240.
- [358] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, 23, 324-328.
- [359] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, **1999**, 71, 869-873.
- [360] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bull.*, **2004**, 37, 181-186.
- [361] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal., A*, **1999**, 185, L181-L183.
- [362] H. De V. Finch, K.E. Furman, Shell Company, *US 2763696*, **1956**.
- [363] N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, *GB 734247*, **1955**.
- [364] C.J. Duyrerman, Stamicarbon, *US 3686333*, **1972**.
- [365] M. Reich, Chemische Werke Hüls AG, *DE 1230012*, **1967**.
- [366] Stamicarbon N.V., *GB 1105168*, **1968**.
- [367] Chemische Werke Hüls AG, *GB 1140570*, **1969**.
- [368] C.J. Duyverman, Stamicarbon N.V., *US 3466339*, **1969**.
- [369] Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd., *GB 1009454*, **1965**.
- [370] Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd., *GB 1066163*, **1967**.
- [371] Shiro Kudo, Seiichi Yada, Takayoshi Yamauchi, Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., *DE 1290540*, **1969**.
- [372] Shiro Kudo, Seiichi Yada, Takayoshi Yamauchi, Kyowa Hakko Kogyo Co. Ltd., *DE 1220396*, **1967**.

- [373] S.A. Ballard, H. De V. Finch, E.A. Peterson, Bataafsche Petroleum Mij., *GB 619014*, **1949**.
- [374] R.J. Lee, D.H. Meyer, D.M. Senneke, Standard Oil (Indiana), *US 4292452*, **1981**.
- [375] T.H. Vanderspurt, Celanese, *US 4020116*, **1977**.
- [376] R.W. Foreman, Standard Oil Company, *US 3109865*, **1963**.
- [377] J. Joubert, F. Delbecq, *Organometallics*, **2006**, 25, 854-861.
- [378] S. Schimpf, M. Bron, P. Claus, *Chem. Eng. J.*, **2004**, 101, 11-16.
- [379] T.H. Vanderspurt, Celanese Corporation, *US 4048110*, **1977**.
- [380] Y. Önal, P. Claus, *Regioselective Hydrogenations*, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2008**, 3308-3329.
- [381] P.G.N. Mertens, F. Cuypers, P. Vandezande, X. Ye, F. Verpoort, I.F.J. Vankelecom, D.E. De Vos, *Appl. Catal., A*, **2007**, 325, 130-139.
- [382] P. Claus, P.A. Crozier, P. Druska, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1998**, 361, 677-679.
- [383] Yoshinori Nagase, Hideaki Muramatsu, Takuzi Sato, *Chem. Lett.*, **1988**, 17, 1695-1698.
- [384] M. Steffan, A. Jakob, P. Claus, H. Lang, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 437-441.
- [385] M. Steffan, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2008**.
- [386] B. Campo, M. Volpe, S. Ivanova, R. Touroude, *J. Catal.*, **2006**, 242, 162-171.
- [387] B. Campo, C. Petit, M.A. Volpe, *J. Catal.*, **2008**, 254, 71-78.
- [388] Mitsutaka Okumura, Tomoki Akita, Masatake Haruta, *Catal. Today*, **2002**, 74, 265-269.
- [389] J. Lenz, B.C. Campo, M. Alvarez, M.A. Volpe, *J. Catal.*, **2009**, 267, 50-56.
- [390] Qiu-Yun Yang, Yuan Zhu, Li Tian, Song-Hai Xie, Yan Pei, Hui Li, He-Xing Li, Ming-Hua Qiao, Kang-Nian Fan, *Appl. Catal., A*, **2009**, 369, 67-76.
- [391] P.G.N. Mertens, H. Poelman, X. Ye, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Catal. Today*, **2007**, 122, 352-360.
- [392] C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, *Catal. Today*, **2007**, 122, 341-351.
- [393] E. Bus, R. Prins, J.A. van Bokhoven, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 1397-1402.
- [394] Hui Shi, Na Xu, Dan Zhao, Bo-Qing Xu, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 1949-1954.
- [395] Kuen-Jiun You, Ching-Tu Chang, Biing-Jye Liaw, Ching-Tsuen Huang, Yin-Zu Chen, *Appl. Catal., A*, **2009**, 361, 65-71.
- [396] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 154-156.

- [397] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.*, **2002**, 868-869.
- [398] C. Milone, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Gold Bull.*, **2006**, 39, 54-65.
- [399] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno, *J. Catal.*, **2004**, 222, 348-356.
- [400] X.E. Verykios, F.P. Stein, R.W. Coughlin, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1980**, 22, 197-234.
- [401] W.M.H. Sachtler, C. Backx, R.A. Van Santen, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1981**, 23, 127-149.
- [402] W.M.H. Sachtler, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1971**, 4, 27-52.
- [403] J.R. Monnier, *Appl. Catal., A*, **2001**, 221, 73-91.
- [404] A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal., A*, **1999**, 188, 337-353.
- [405] P.A. Kilty, W.M.H. Sachtler, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1974**, 10, 1-16.
- [406] J.G. Serafin, A.C. Liu, S.R. Seyedmonir, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 131, 157-168.
- [407] J.T. Gleaves, A.G. Sault, R.J. Madix, J.R. Ebner, *J. Catal.*, **1990**, 121, 202-218.
- [408] A.J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1999**, 188, 58-68.
- [409] A. Nagy, G. Mestl, T. Rühle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1998**, 179, 548-559.
- [410] A. Drochner, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2002**.
- [411] H. Sperber, *Chem. Ing. Tech.*, **1969**, 41, 962-966.
- [412] V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **2001**, 74, 121-125.
- [413] V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 235422.
- [414] V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon, *Surf. Sci.*, **1994**, 320, L47-L50.
- [415] V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Kinet. Catal.*, **2003**, 44, 432-440.
- [416] C. Stegelmann, N.C. Schiødt, C.T. Campbell, P. Stoltze, *J. Catal.*, **2004**, 221, 630-649.
- [417] R.A. van Santen, H.P.C.E. Kuipers, *Adv. Catal.*, **1987**, 35, 265-321.
- [418] R.B. Grant, R.M. Lambert, *J. Catal.*, **1985**, 92, 364-375.
- [419] A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner, *Surf. Sci.*, **1998**, 397, 116-136.
- [420] A. Montoya, A. Schlunke, B.S. Haynes, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17145-17154.
- [421] A. Eichler, J. Hafner, A. Groß, M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 13297-13300.
- [422] A.B. Mohammad, K.H. Lim, I.V. Yudanov, K.M. Neyman, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1247-1254.
- [423] Y. Xu, J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12823-12827.

- [424] A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, K.M. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1628-1635.
- [425] A.F. Benton, J.C. Elgin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, *48*, 3027-3046.
- [426] A.F. Benton, L.C. Drake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 255-263.
- [427] L.C. Drake, A.F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 506-511.
- [428] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3460-3471.
- [429] V. Muzykantov, H. Ehwald, A. Shestov, N. Bogdanchikova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1989**, *40*, 31-34.
- [430] P. Avouris, D. Schmeisser, J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, *48*, 199-202.
- [431] J.E. Demuth, D. Schmeisser, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, *47*, 1166-1169.
- [432] V. Zhukov, K.D. Rendulic, A. Winkler, *Vacuum*, **1996**, *47*, 5-11.
- [433] R. Duś, E. Nowicka, *Prog. Surf. Sci.*, **2003**, *74*, 39-56.
- [434] R.J. Mikovsky, M. Boudart, H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 3814-3819.
- [435] P.R. Subramanian, *J. Phase Equilib.*, **1991**, *12*, 649-651.
- [436] F.A. Lewis, *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, *62*, 2091-2096.
- [437] C. Kluthe, T. Al-Kassab, J. Barker, W. Pyckhout-Hintzen, R. Kirchheim, *Acta Mater.*, **2004**, *52*, 2701-2710.
- [438] V.C.F. Holm, R.W. Blue, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, *43*, 501-505.
- [439] S.W. Weller, S.G. Hindin, *J. Phys. Chem.*, **1956**, *60*, 1506-1512.
- [440] I. Yasumori, S. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, *39*, 1302-1306.
- [441] S. Ohno, I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*, 2227-2233.
- [442] F.H. Van Cauwelaert, W.K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, *66*, 454-468.
- [443] E.W. Bittner, B.C. Bockrath, J.M. Solar, *J. Catal.*, **1994**, *149*, 206-210.
- [444] V.K. Rajagopal, R.D. Guthrie, T. Fields, B.H. Davis, *Catal. Today*, **1996**, *31*, 57-63.
- [445] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4428-4436.
- [446] J.B. Peri, R.B. Hannan, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1526-1530.
- [447] J.L. Carter, P.J. Lucchesi, P. Corned, D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 3070-3074.
- [448] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 2937-2945.
- [449] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1978**, *17*, 31-70.
- [450] J.T. Kiss, I. Pálkó, Á. Molnár, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1996**, *52*, 185-189.
- [451] S.R. Seyedmonir, D.E. Strohmayer, G.L. Geoffroy, M.A. Vannice, H.W. Young, J.W. Linowski, *J. Catal.*, **1984**, *87*, 424-436.
- [452] H. Ehwald, A.A. Shestov, V.S. Muzykantov, *Catal. Lett.*, **1994**, *25*, 149-155.

- [453] H. Backman, J. Jensen, F. Klingstedt, J. Wärnå, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal., A*, **2004**, 273, 303-307.
- [454] C. Rehren, G. Isaac, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1991**, 11, 253-265.
- [455] A.J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1999**, 182, 417-429.
- [456] B.M.W. Trapnell, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1953**, 218, 566-577.
- [457] S.R. Seyedmonir, D.E. Strohmayer, G.J. Guskey, G.L. Geoffroy, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **1985**, 93, 288-302.
- [458] F.H. Buttner, E.R. Funk, H. Udin, *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 657-660.
- [459] J.K. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1935**, 152, 477-480.
- [460] B. Pettinger, X. Bao, I.C. Wilcock, M. Muhler, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 1561-1565.
- [461] Dang Sheng Su, T. Jacob, T.W. Hansen, Di Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5005-5008.
- [462] Dang Sheng Su, T. Jacob, T.W. Hansen, Di Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 5083-5086.
- [463] J.K. Plischke, M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, **1988**, 42, 255-283.
- [464] Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, X. Bao, *J. Catal.*, **2005**, 229, 446-458.
- [465] Z. Qu, M. Cheng, X. Dong, X. Bao, *Catal. Today*, **2004**, 93-95, 247-255.
- [466] F. Zaera, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2651-2693.
- [467] R.N. Carter, A.B. Anton, G. Apai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4410-4411.
- [468] X.L. Zhou, F. Solymosi, P.M. Blass, K.C. Cannon, J.M. White, *Surf. Sci.*, **1989**, 219, 294-316.
- [469] X.L. Zhou, J.M. White, *Surf. Sci.*, **1991**, 241, 259-269.
- [470] X.L. Zhou, J.M. White, *Surf. Sci.*, **1991**, 241, 244-258.
- [471] X.L. Zhou, J.M. White, *Catal. Lett.*, **1989**, 2, 375-384.
- [472] X.L. Zhou, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5575-5580.
- [473] R.N. Carter, A.B. Anton, G. Apai, *Surf. Sci.*, **1993**, 290, 319-334.
- [474] X.L. Zhou, J.M. White, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5612-5621.
- [475] Yoshihiko Ito, Toshiro Konoike, Takeo Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 649-651.
- [476] R. Mahrwald, *Modern Aldol Reactions*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [477] E. Dumitriu, V. Hulea, N. Bilba, G. Carja, A. Azzouz, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 79, 175-185.

- [478] Mamoru Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 1342-1345.
- [479] S. Malinowski, W.J. Palion, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1974**, *1*, 73-78.
- [480] W.J. Palion, S. Malinowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1974**, *1*, 461-465.
- [481] J.F. Vitcha, V.A. Sims, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1966**, *5*, 50-53.
- [482] H. Schulz, H. Wagner, *Angew. Chem.*, **1950**, *62*, 105-118.
- [483] Kazuhiko Takeuchi, Taka-aki Hanaoka, Takehiko Matsuzaki, Yoshihiro Sugi, Shigeto Ogasawara, Yoshimoto Abe, Takahisa Misono, *Catal. Today*, **1994**, *20*, 423-435.
- [484] T.A. Kainulainen, M.K. Niemelä, A.O.I. Krause, *Catal. Lett.*, **1998**, *53*, 97-101.
- [485] Kazuhiko Takeuchi, Taka-aki Hanaoka, Takehiko Matsuzaki, Matti Reinikainen, Yoshihiro Sugi, *Catal. Lett.*, **1991**, *8*, 253-261.
- [486] Takashi Yamagishi, Ippei Furikado, Shin-ichi Ito, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Keiichi Tomishige, Kimio Kunimori, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *244*, 201-212.
- [487] F. Coloma, B. Bachiller-Baeza, C.H. Rochester, J.A. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 4817-4825.
- [488] J. Barrault, A. Derouault, G. Courtois, J.M. Maissant, J.C. Dupin, C. Guimon, H. Martinez, E. Dumitriu, *Appl. Catal., A*, **2004**, *262*, 43-51.
- [489] Kiyoharu Nakagawa, Yonghong Teng, Zhen Zhao, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, Toshimitsu Suzuki, Tetsuhiko Kobayashi, *Catal. Lett.*, **1999**, *63*, 79-82.
- [490] Zhen Zhao, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda, Hiroaki Sakurai, Tetsuhiko Kobayashi, *Appl. Catal., A*, **2000**, *196*, 37-42.
- [491] A.S. Canning, S.D. Jackson, E. McLeod, E.M. Vass, *Appl. Catal., A*, **2005**, *289*, 59-65.
- [492] F. King, G.J. Kelly, *Catal. Today*, **2002**, *73*, 75-81.
- [493] A.W. Klaassen, C.G. Hill, *J. Catal.*, **1981**, *69*, 299-311.
- [494] Sumeet K. Sharma, Parimal A. Parikh, Raksh V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *278*, 135-144.
- [495] Mamoru Ai, *Catal. Today*, **2006**, *111*, 398-402.
- [496] R.P. Young, N. Sheppard, *J. Catal.*, **1967**, *7*, 223-233.
- [497] E. Robinson, R.A. Ross, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2137-2141.
- [498] M.A. Natal-Santiago, J.M. Hill, J.A. Dumesic, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *140*, 199-214.
- [499] R.P. Young, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **1967**, *63*, 2291-2299.
- [500] P.R. Scott, N.C. Rol, A.D.H. Clague, A.E. Wilson, *Appl. Surf. Sci.*, **1982**, *10*, 333-341.
- [501] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis, 2nd ed.*, WILEY-VCH, New York, **2000**.

- [502] Akira Yanagisawa, Takayoshi Arai, *Chem. Commun.*, **2008**, 1165-1172.
- [503] A. Yanagisawa, T. Ichikawa, T. Arai, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 550-553.
- [504] Akira Yanagisawa, Taichiro Touge, Takayoshi Arai, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 1570-1572.
- [505] Munetaka Ohkouchi, Dai Masui, Motowo Yamaguchi, Takamichi Yamagishi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 170, 1-16.
- [506] A. Yanagisawa, Y. Matsumoto, H. Nakashima, K. Asakawa, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9319-9320.
- [507] M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5935-5936.
- [508] Yoshihiko Ito, Toshikazu Hirao, Takeo Saegusa, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1011-1013.
- [509] Yunbo Yu, Hong He, Qingcai Feng, Hongwei Gao, Xin Yang, *Appl. Catal., B*, **2004**, 49, 159-171.
- [510] H. Gao, H. He, Y. Yu, Q. Feng, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13291-13295.
- [511] C.R. Ayre, R.J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2301-2312.
- [512] W.S. Sim, D.A. King, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 14794-14802.
- [513] K.H. Schulz, D.F. Cox, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3555-3564.
- [514] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauß, H. Vogel, R. Süttinger, H. Hibst, BASF AG, *DE 19910291*, **2000**.
- [515] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin*, **2008**, 1, 10-24.
- [516] J. Hohmeyer, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2004**.
- [517] K. Krauß, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2000**.
- [518] M.A. Bañares, *Catal. Today*, **2005**, 100, 71-77.
- [519] H.K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1284-1301.
- [520] M.E. Brown, P.K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 5 - Recent Advances, Techniques and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [521] B. Imelik, J.C. Vedrine, *Fundamental and Applied Catalysis - Catalyst Characterization - Physical Techniques for Solid Materials*, **1994**.
- [522] P.K. Gallagher, S.Z.D. Cheng, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 3 - Applications to Polymers and Plastics*, Elsevier, Amsterdam, **2002**.
- [523] V.S. Ramachandran, R.M. Haber, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Noyes Publications, Norwich, New York, **2002**.
- [524] P.K. Gallagher, M.E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1 - Principles and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **1998**.

- [525] Yoshihiko Teramoto, *Anal. Sci.*, **1990**, 6, 635-643.
- [526] C.J. Keattch, R.C. Mackenzie, F.W. Wilburn, E.L. Charlsey, P.G. Laye, M.J. Richardson, *Anal. Proc.*, **1980**, 17, 217-231.
- [527] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, New York, **2004**.
- [528] Weinmann, *Script zum Praktikumsversuch Thermische Analyse*, Universität Stuttgart, **2003**.
- [529] J. Hohmeyer, *Bericht zur Hauptvertiefung in Technischer Chemie*, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [530] C. Breuer, *Bericht zum Vertiefungspraktikum in Technischer Chemie*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [531] V. Siozios, *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [532] M. Schütze, *Angew. Chem.*, **1958**, 70, 697-699.
- [533] M. Schütze, BASF (I.G. Farbenindustrie AG i.A.), DE 869052, **1953**.
- [534] M. Schütze, BASF AG, DE 965634, **1957**.
- [535] B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, *Thermochim. Acta*, **1997**, 290, 43-53.
- [536] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **1995**, 157, 576-583.
- [537] S.B. Sharma, M.T. Miller, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **1994**, 148, 198-204.
- [538] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **1994**, 148, 771-778.
- [539] M.A. Natal-Santiago, S.G. Podkolzin, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Catal. Lett.*, **1997**, 45, 155-163.
- [540] R.D. Cortright, R.M. Watwe, B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, *Catal. Today*, **1999**, 53, 395-406.
- [541] Jianyi Shen, J. Hill, Ramchandra Watwe, S.G. Podkolzin, J.A. Dumesic, *Catal. Lett.*, **1999**, 60, 1-9.
- [542] S.G. Podkolzin, R.M. Watwe, Q. Yan, J.J. de Pablo, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8550-8562.
- [543] L. Li, X. Wang, J. Shen, L. Zhou, T. Zhang, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, 82, 103-107.
- [544] B.E. Handy, S.B. Sharma, B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, *Meas. Sci. Technol.*, **1993**, 4, 1350-1356.
- [545] B.E. Spiewak, P. Levin, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17260-17265.

- [546] S.G. Podkolzin, J. Shen, J.J. de Pablo, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 4169-4180.
- [547] A. Maroto, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J. Llorca, P.R. de la Piscina, N. Homs, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, *14*, 783-788.
- [548] J. Silvestre-Albero, J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal., A*, **2005**, *292*, 244-251.
- [549] Yao Jun Zhang, A. Maroto-Valiente, I. Rodriguez-Ramos, Qin Xin, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today*, **2004**, *93-95*, 619-626.
- [550] R. Watwe, B. Spiewak, R. Cortright, J. Dumesic, *Catal. Lett.*, **1998**, *51*, 139-147.
- [551] C.H. Bartholomew, *Catal. Lett.*, **1990**, *7*, 27-52.
- [552] J. Shen, B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, *Langmuir*, **1997**, *13*, 2735-2739.
- [553] B.E. Spiewak, J. Shen, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 17640-17644.
- [554] M.A. Keane, P.M. Patterson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 1295-1305.
- [555] J.J. Prinsloo, P.C. Gravelle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1980**, *76*, 2221-2228.
- [556] M. Kiskinova, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **1981**, *108*, 64-76.
- [557] K. Christmann, G. Ertl, O. Schober, *Surf. Sci.*, **1973**, *40*, 61-70.
- [558] J. Lapujoulade, K.S. Neil, *Surf. Sci.*, **1973**, *35*, 288-301.
- [559] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 4528-4540.
- [560] Hiroji Katsuta, R.B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1979**, *40*, 697-699.
- [561] Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, M. O'Keefe, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 3329-3332.
- [562] A. Sieverts, E. Jurisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, *45*, 221-229.
- [563] A. Sieverts, H. Brüning, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, *201*, 122-143.
- [564] B. Baranowski, F.A. Lewis, W.D. McFall, S. Filipek, T.C. Witherspoon, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1983**, *386*, 309-332.
- [565] P.C. Gravelle, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1977**, *16*, 37-110.
- [566] T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki, *Thermochim. Acta*, **1991**, *183*, 329-338.
- [567] J.R. Ebner, J.T. Gleaves, Monsanto Company, *US 4626412*, **1986**.
- [568] J.R. Ebner, J.T. Gleaves, Monsanto Company, *EP 266334*, **1988**.
- [569] J.R. Ebner, J.T. Gleaves, Monsanto Company, *US 5009849*, **1991**.
- [570] J.T. Gleaves, *US 5376335*, **1994**.
- [571] J.T. Gleaves, *US 5500371*, **1996**.
- [572] J.T. Gleaves, *US 6087180*, **2000**.
- [573] J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1988**, *30*, 49-116.

- [574] J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman, *Appl. Catal., A*, **1997**, 160, 55-88.
- [575] T.A. Nijhuis, L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, M. Makkee, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, **1999**, 53, 189-205.
- [576] S.O. Shekhtman, G.S. Yablonsky, S. Chen, J.T. Gleaves, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 4371-4378.
- [577] M. Olea, M. Kunitake, T. Shido, Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 627-631.
- [578] D. Constales, G.S. Yablonsky, G.B. Marin, J.T. Gleaves, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 133-149.
- [579] J. Aßmann, E. Löffler, A. Birkner, M. Muhler, *Catal. Today*, **2003**, 85, 235-249.
- [580] G.S. Yablonsky, M. Olea, G.B. Marin, *J. Catal.*, **2003**, 216, 120-134.
- [581] C. Breitkopf, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 226, 269-278.
- [582] M. Olea, M. Tada, Y. Iwasawa, *Top. Catal.*, **2007**, 44, 137-143.
- [583] R.J. Berger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G.B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, De Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, *Appl. Catal., A*, **2008**, 342, 3-28.
- [584] J.T. Gleaves, G. Yablonsky, Xiaolin Zheng, R. Fushimi, P.L. Mills, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 10.1016/j.molcata.2009.06.017 (*im Druck*).
- [585] D.G. Huizenga, D.M. Smith, *AIChE J.*, **1986**, 32, 1-6.
- [586] S.V. Nayak, M. Morali, P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, *J. Catal.*, **2009**, 266, 169-181.
- [587] O.P. Keipert, M. Baerns, *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, 53, 3623-3634.
- [588] T.A. Nijhuis, L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 4423-4436.
- [589] D. Walsh, L. Arcelli, Toshiyuki Ikoma, Junzo Tanaka, S. Mann, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 386-390.
- [590] W.C. Conner, Jr., G.M. Pajonk, S.J. Teichner, *Adv. Catal.*, **1986**, 34, 1-79.
- [591] B. Silvi, P. Labarbe, J.P. Perchard, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1973**, 29, 263-276.
- [592] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, V.S. Escribano, *Mater. Chem. Phys.*, **1991**, 29, 175-189.
- [593] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, M. Trombetta, S.A. Rossini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 4687-4693.
- [594] K.S. Pitzer, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2842-2844.
- [595] R.C. Lord, P. Venkateswarlu, *J. Opt. Soc. Am.*, **1953**, 43, 1079-1085.

- [596] A.J. Barnes, J.D.R. Howells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1973**, 69, 532-539.
- [597] A.A. Davydov, *Mater. Chem. Phys.*, **1985**, 13, 243-260.
- [598] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, A. Janin, J.C. Lavalley, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1987**, 43, 489-496.
- [599] H. Förster, O. Zakhariyeva-Pencheva, *J. Mol. Struct.*, **1988**, 175, 189-194.
- [600] G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 2783-2789.
- [601] G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, E. Borello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, 90, 2827-2835.
- [602] W.X. Huang, J.M. White, *Surf. Sci.*, **2002**, 513, 399-404.
- [603] W.X. Huang, J.M. White, *Catal. Lett.*, **2002**, 84, 143-146.
- [604] Feng Gao, Yilin Wang, W.T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 12555-12571.
- [605] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, 90, 3347-3356.
- [606] A.A. Efremov, A.A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1981**, 18, 353-356.
- [607] G. Dellepiane, J. Overend, *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 593-614.
- [608] L.M. Épshtein, *J. Struct. Chem.*, **1967**, 8, 234-238.
- [609] J.S. Byrne, P.F. Jackson, K.J. Morgan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 1291-1295.
- [610] B.E. Hanson, L.F. Wieserman, G.W. Wagner, R.A. Kaufman, *Langmuir*, **1987**, 3, 549-555.
- [611] J.L. Davis, M.A. Barteau, *Surf. Sci.*, **1989**, 208, 383-403.
- [612] J.J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 6625-6641.
- [613] C. Houtman, M.A. Barteau, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3755-3764.
- [614] A.B. Anton, N.R. Avery, B.H. Toby, W.H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 684-694.
- [615] Y. Hamada, Y. Nishimura, M. Tsuboi, *Chem. Phys.*, **1985**, 100, 365-375.
- [616] Kozo Inuzuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1961**, 34, 729-732.
- [617] J.C.D. Brand, D.G. Williamson, *Discuss. Faraday Soc.*, **1963**, 35, 184-191.
- [618] R.K. Harris, *Spectrochim. Acta*, **1964**, 20, 1129-1141.
- [619] A.J. Bowles, W.O. George, W.F. Maddams, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 810-818.
- [620] A.C.P. Alves, J. Christoffersen, J.M. Hollas, *Mol. Phys.*, **1971**, 20, 625-644.
- [621] R.R. Birge, W.C. Pringle, P.A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6715-6726.
- [622] Y.N. Panchenko, P. Pulay, F. Torok, *J. Mol. Struct.*, **1976**, 34, 283-289.
- [623] C.W. Bock, P. George, M. Trachtman, *J. Mol. Spectrosc.*, **1979**, 78, 298-308.

- [624] H.J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.*, **1981**, 77, 149-163.
- [625] Z. Smith, E.B. Wilson, R.W. Duerst, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1983**, 39, 1117-1129.
- [626] C.W. Bock, Y.N. Panchenko, S.V. Krasnoshchiokov, *Chem. Phys.*, **1988**, 125, 63-75.
- [627] N.F. Brown, M.A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4258-4265.
- [628] S. Thakur, V.P. Gupta, B. Ram, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1997**, 53, 749-759.
- [629] V. Durier, A. Zanon, A. Belaidi, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 476, 271-281.
- [630] L.E. Murillo, Jingguang G. Chen, *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 919-931.
- [631] J.L. Davis, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 77, 109-124.
- [632] H.J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.*, **1981**, 77, 179-194.
- [633] Manishwar Singh, Nanjia Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, *J. Catal.*, **2008**, 260, 371-379.
- [634] S.T. Marshall, C.M. Horiuchi, Wenyu Zhang, J.W. Medlin, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 20406-20412.
- [635] J.F. King, B. Vig, *Can. J. Chem.*, **1962**, 40, 1023-1025.
- [636] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *Langmuir*, **1999**, 15, 2061-2070.
- [637] H. Madhavaram, H. Idriss, *J. Catal.*, **2004**, 224, 358-369.
- [638] L.S. German, I.L. Knunyants, *Russ. Chem. Bull.*, **1967**, 16, 653-654.
- [639] R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 210-225.
- [640] Y. Wang, J. De Smedt, I. Coucke, C. Van Alsenoy, H.J. Geise, *J. Mol. Struct.*, **1993**, 299, 43-59.
- [641] H.W. Thompson, P. Torkington, *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 432-437.
- [642] Tetsuya Ogura, Nobuo Furuno, Shinichi Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, 40, 1171-1174.
- [643] B. Silvi, J.P. Perchard, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1976**, 32, 11-22.
- [644] Hai Hua Tang, Yu Jing Dai, Yan Xia Shao, Yue Sheng Ning, Jing Yan Huang, Yee Hing Lai, Bo Peng, Wei Huang, Guo Qin Xu, *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 2647-2657.
- [645] G.A. Guirgis, B.R. Drew, T.K. Gounev, J.R. Durig, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, 54, 123-143.
- [646] E.F. Worden, Jr., *Spectrochim. Acta*, **1962**, 18, 1121-1126.
- [647] G. Sbrana, V. Schettino, *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, 33, 100-108.
- [648] S.G. Frankiss, W. Kynaston, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1972**, 28, 2149-2161.
- [649] P. Van Nuffel, L. Van Den Enden, C. Van Alsenoy, H.J. Geise, *J. Mol. Struct.*, **1984**, 116, 99-118.
- [650] J.L. Davis, M.A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1782-1792.

- [651] J.R. Sodeau, A. Beeby, L.J. Whyte, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1990**, 46, 887-901.
- [652] N.F. Brown, M.A. Barteau, *Langmuir*, **1992**, 8, 862-869.
- [653] C.H. Langley, Jenn-Huei Lii, N.L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 1396-1425.
- [654] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, *Appl. Catal., B*, **2004**, 53, 221-232.
- [655] Y. Dwivedi, S.B. Rai, *Vib. Spectrosc.*, **2009**, 49, 278-283.
- [656] D. Welti, R. Stephany, *Appl. Spectrosc.*, **1968**, 22, 678-688.
- [657] H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, M.A. Barteau, *J. Catal.*, **1995**, 155, 219-237.
- [658] U. Ryma, *Dissertation, Universität Stuttgart*, **2001**.
- [659] H. Hollenstein, H.H. Günthard, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1971**, 27, 2027-2060.
- [660] K.B. Wiberg, V. Walters, S.D. Colson, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4723-4728.
- [661] J.C. Evans, H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **1956**, 34, 1083-1092.
- [662] P. Cossee, J.H. Schachtschneider, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 97-111.
- [663] D. Stacchiola, G. Wu, M. Kaltchev, W.T. Tysoe, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 167, 13-22.
- [664] Chih-Ang Chang, B. Ray, D.K. Paul, D. Demydov, K.J. Klabunde, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 281, 99-106.
- [665] M. Akita, N. Osaka, K. Itoh, *Surf. Sci.*, **1998**, 405, 172-181.
- [666] L. Kubelkova, F. Trifirò, *J. Catal.*, **1972**, 26, 242-246.
- [667] M. Baldi, F. Milella, G. Ramis, V.S. Escribano, G. Busca, *Appl. Catal., A*, **1998**, 166, 75-88.
- [668] A.V. Kiselev, A.V. Uvarov, *Surf. Sci.*, **1967**, 6, 399-421.
- [669] A.V. Deo, I.G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 716-723.
- [670] J.A. Anderson, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 1117-1128.
- [671] V. Sanchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8945-8950.
- [672] E. Finocchio, R.J. Willey, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 175-180.
- [673] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 5141-5149.
- [674] V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, *Appl. Catal., A*, **2000**, 190, 157-167.
- [675] M. Bonifer, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt*, **2003**.

- [676] J. Regalbuto, *Catalyst Preparation - Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [677] C.E. Volckmar, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt*, **2009**.
- [678] C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.*, **1991**, *174*, 11-52.
- [679] X. Bao, M. Muhler, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 2249-2262.
- [680] C. Weiping, T. Ming, Z. Lide, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1997**, *9*, 1995-2008.
- [681] T. Morimoto, K. Aoki, *Langmuir*, **1986**, *2*, 525-528.
- [682] Hideyuki Matsuta, Kichinosuke Hirokawa, *Appl. Spectrosc.*, **1989**, *43*, 239-245.
- [683] A.W. Czanderna, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, *22*, 482-490.
- [684] C. Backx, C.P.M. De Groot, P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Surf. Sci.*, **1983**, *128*, 81-103.
- [685] C. Backx, C.P.M. De Groot, P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Surf. Sci. Lett.*, **1983**, *128*, A202-A203.
- [686] C.T. Campbell, M.T. Paffett, *Surf. Sci.*, **1984**, *143*, 517-535.
- [687] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *214*, 36-51.
- [688] G.J. Millar, J.B. Metson, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 133-139.
- [689] Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, X. Bao, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 15842-15848.
- [690] Ken-ichi Shimizu, Kenji Sugino, Kazuo Kato, Shigeru Yokota, Kazu Okumura, Atsushi Satsuma, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1683-1688.
- [691] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *235*, 35-43.
- [692] R.T.K. Baker, P. Skiba, Jr., *Carbon*, **1977**, *15*, 233-237.
- [693] A.J.W. Moore, *Acta Metall.*, **1958**, *6*, 293-304.
- [694] B. Chalmers, R. King, R. Shuttleworth, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1948**, *193*, 465-483.
- [695] B.E Sundquist, *Acta Metall.*, **1964**, *12*, 67-86.
- [696] T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1866**, *156*, 399-439.
- [697] W.A. Bone, R.V. Wheeler, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1906**, *206*, 1-67.
- [698] G.R. Meima, R.J. Vis, M.G.J. van Leur, A.J. van Dillen, J.W. Geus, F.R. van Buren, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85*, 279-291.
- [699] X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, *88*, 865-872.
- [700] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *Appl. Catal., A*, **2004**, *265*, 85-101.
- [701] L. Lefferts, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, **1987**, *34*, 329-339.

- [702] L. Lefferts, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, **1987**, *31*, 291-308.
- [703] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmppfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1995**, *32*, 171-183.
- [704] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, *Catal. Lett.*, **1997**, *43*, 97-105.
- [705] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 2015-2023.
- [706] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, *J. Catal.*, **1997**, *169*, 143-156.
- [707] P.J.R. Uwins, G.J. Millar, M.L. Nelson, *Microsc. Res. Tech.*, **1997**, *36*, 382-389.
- [708] A.E. Marcinkowsky, J.M. Berty, *J. Catal.*, **1973**, *29*, 494-499.
- [709] W.H. Flank, H.C. Beachell, *J. Catal.*, **1967**, *8*, 316-325.
- [710] E.L. Force, A.T. Bell, *J. Catal.*, **1975**, *38*, 440-460.
- [711] G.H. Twigg, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1946**, *188*, 105-122.
- [712] E.L. Force, A.T. Bell, *J. Catal.*, **1975**, *40*, 356-371.
- [713] Masamichi Akimoto, Kazuyoshi Ichikawa, Etsuro Echigoya, *J. Catal.*, **1982**, *76*, 333-344.
- [714] Makoto Egashira, R.L. Kuczkowski, N.W. Cant, *J. Catal.*, **1980**, *65*, 297-310.
- [715] A.A. Efremov, Y.D. Pankratiev, A.A. Davydov, G.K. Boreskov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, *20*, 87-91.
- [716] R.G. Meisenheimer, J.N. Wilson, *J. Catal.*, **1962**, *1*, 151-155.
- [717] C.T. Campbell, M.T. Paffett, *Surf. Sci.*, **1984**, *139*, 396-416.
- [718] C.T. Campbell, M.T. Paffett, *Appl. Surf. Sci.*, **1984**, *19*, 28-42.
- [719] C. Backx, C.P.M. De Groot, P. Biloen, *Appl. Surf. Sci.*, **1980**, *6*, 256-272.
- [720] A. Kokalj, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Baroni, *Surf. Sci.*, **2003**, *532-535*, 191-197.
- [721] A. Kokalj, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Baroni, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9839-9846.
- [722] C.R. Ayre, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **1992**, *262*, 51-67.
- [723] N. Osaka, M. Akita, S. Fujii, K. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17606-17612.
- [724] H.Y. Huang, J. Padin, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3206-3212.
- [725] G.W. Keulks, A. Ravi, *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 783-786.
- [726] G.W. Keulks, C.C. Chang, *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 2590-2595.
- [727] Yun-Yang Huang, *J. Catal.*, **1974**, *32*, 482-491.
- [728] G.R. Meima, L.M. Knijf, A.J. van Dillen, J.W. Geus, J.E. Bongaarts, F.R. van Buren, K. Delcour, *Catal. Today*, **1987**, *1*, 117-131.

- [729] L. Lefferts, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, **1986**, 23, 385-402.
- [730] Bao Xinhe, Deng Jingfa, *J. Catal.*, **1986**, 99, 391-399.
- [731] I.E. Wachs, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **1978**, 76, 531-558.
- [732] I.E. Wachs, R.J. Madix, *Appl. Surf. Sci.*, **1978**, 1, 303-328.
- [733] R. Brückner, *Advanced Organic Chemistry - Reaction Mechanisms*, Harcourt / Academic Press, San Diego, **2002**.
- [734] M. Bron, D. Stürmer, C. Baetz, C. Volckmar, H. Fuess, P. Claus, *HASYLAB Jahresbericht*, **2006**, 573-574.
- [735] R. Schlögl, S.B. Abd Hamid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1628-1637.
- [736] R. Schlögl, S.B. Abd Hamid, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 1656-1667.
- [737] A. Sárkány, Z. Révay, *Appl. Catal.*, A, **2003**, 243, 347-355.
- [738] M. Türker, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **2002**, 26, 285-292.
- [739] M. Türker, *Mater. Sci. Eng.*, A, **2004**, 367, 74-81.
- [740] Young Hwan Kim, Chang Woo Kim, Hyun Gil Cha, Don Keun Lee, Byoung Kee Jo, Gi Woong Ahn, Eun Suk Hong, Ju Chang Kim, Young Soo Kang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5105-5110.
- [741] P. Buffat, J.P. Borel, *Phys. Rev. A*, **1976**, 13, 2287-2298.
- [742] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C.A. Helm, R. Hippler, *Eur. Phys. J. D*, **2006**, 37, 409-415.
- [743] M. Quaas, I. Shyjumon, R. Hippler, H. Wulff, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **2007**, 26, 267-272.
- [744] T. Castro, R. Reifemberger, E. Choi, R.P. Andres, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 8548-8556.
- [745] Wenhua Luo, Wangyu Hu, Shifang Xiao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 2359-2369.
- [746] S.J. Zhao, S.Q. Wang, Z.Q. Yang, H.Q. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, 13, 8061-8069.
- [747] Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, 82, 225-227.
- [748] Junming Sun, Ding Ma, He Zhang, Xiumei Liu, Xiuwen Han, Xinhe Bao, G. Weinberg, N. Pfänder, Dangsheng Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15756-15764.
- [749] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal.*, A, **2001**, 212, 3-16.
- [750] P. Wynblatt, N.A. Gjostein, *Prog. Solid State Chem.*, **1975**, 9, 21-58.
- [751] M. von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **1917**, 92, 129-168.
- [752] Xiaofeng Lai, D.W. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 162, 33-50.
- [753] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

- [754] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *AIChE J.*, **1973**, *19*, 356-364.
- [755] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal.*, **1973**, *29*, 224-245.
- [756] S.E. Wanke, P.C. Flynn, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1975**, *12*, 93-135.
- [757] Hong H. Lee, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1983**, *25*, 475-550.
- [758] E. Ruckenstein, D.B. Dadyburjor, *J. Catal.*, **1977**, *48*, 73-86.
- [759] X.G. Zhou, W.K. Yuan, *Chem. Eng. Sci.*, *59*, 1723-1731.
- [760] E. Ruckenstein, D.B. Dadyburjor, *Thin Solid Films*, **1978**, *55*, 89-99.
- [761] P.C. Flynn, S.E. Wanke, *J. Catal.*, **1974**, *34*, 390-399.
- [762] P.C. Flynn, S.E. Wanke, *J. Catal.*, **1974**, *34*, 400-410.
- [763] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **1900**, *34*, 495-503.
- [764] E. Ruckenstein, S.H. Lee, *J. Catal.*, **1984**, *86*, 457-464.
- [765] Jacinto Sa, G.D. Arteaga, R.A. Daley, J. Bernardi, J.A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 17090-17095.
- [766] H.E.N. Stone, *J. Mater. Sci.*, **1972**, *7*, 1147-1153.
- [767] S. Golunski, *Platinum Metals Rev.*, **2007**, *51*, 162.
- [768] G. Tammann, F. Westerhold, B. Garre, E. Kordes, H. Kalsing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *149*, 21-98.
- [769] G. Tammann, *Z. Angew. Chem.*, **1926**, *39*, 869-875.
- [770] N. Quirke, *Mol. Simul.*, **1988**, *1*, 249-270.
- [771] K. Luo, T.P. St. Clair, X. Lai, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3050-3057.
- [772] A.V. Nartova, R.I. Kvon, *Kinet. Catal.*, **2004**, *45*, 730-734.
- [773] C.M. Li, I.M. Robertson, M.L. Jenkins, J.L. Hutchison, R.C. Doole, *Micron*, **2005**, *36*, 9-15.
- [774] P.L. Taylor, A.L. Ussher, R.E. Burrell, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 7221-7229.
- [775] P.L. Taylor, O. Omotoso, J.B. Wiskel, D. Mitlin, R.E. Burrell, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 7230-7240.
- [776] Kyoung-Sik Moon, Hai Dong, Radenka Maric, Suresh Pothukuchi, A. Hunt, Yi Li, C. Wong, *J. Electron. Mater.*, **2005**, *34*, 168-175.
- [777] N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe, T. Miyadera, *Catal. Lett.*, **1997**, *43*, 249-253.
- [778] A.K. Santra, B.K. Min, D.W. Goodman, *Surf. Sci.*, **2002**, *515*, L475-L479.
- [779] M.X. Yang, P.W. Jacobs, C. Yoon, L. Muray, E. Anderson, D. Attwood, G.A. Somorjai, *Catal. Lett.*, **1997**, *45*, 5-13.
- [780] K. Jacobi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1998**, *96*, 23-28.

- [781] J. Eickmans, A. Otto, A. Goldmann, *Surf. Sci.*, **1985**, *149*, 293-312.
- [782] K.C Prince, G. Paolucci, A.M Bradshaw, K. Horn, C. Mariani, *Vacuum*, **1983**, *33*, 867-867.
- [783] K.C. Prince, G. Paolucci, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **1986**, *175*, 101-122.
- [784] D. Schmeisser, K. Jacobi, *Surf. Sci.*, **1985**, *156*, 911-919.
- [785] D. Schmeisser, J.E. Demuth, P. Avouris, *Phys. Rev. B*, **1982**, *26*, 4857-4863.
- [786] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.*, **1996**, *197*, 67-96.
- [787] F. Besenbacher, J.K. Nørskov, *Prog. Surf. Sci.*, **1993**, *44*, 5-66.
- [788] C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **1985**, *157*, 43-60.
- [789] E.L. Garfunkel, Xummin Ding, Guosheng Dong, Shu Yang, Xiaoyuan Hou, Xun Wang, *Surf. Sci.*, **1985**, *164*, 511-525.
- [790] P.J. Van Den Hoek, E.J. Baerends, *Surf. Sci. Lett.*, **1989**, *221*, L791-L799.
- [791] C. Backx, C.P.M. De Groot, P. Biloen, *Surf. Sci.*, **1981**, *104*, 300-317.
- [792] C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **1986**, *173*, L641-L646.
- [793] K.C. Prince, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **1983**, *126*, 49-57.
- [794] B.A. Sexton, R.J. Madix, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *76*, 294-297.
- [795] M.A. Barteau, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **1980**, *97*, 101-110.
- [796] C.N.R. Rao, P.V. Kamath, S. Yashonath, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *88*, 13-16.
- [797] J. Eickmans, A. Goldmann, A. Otto, *Surf. Sci.*, **1983**, *127*, 153-164.
- [798] C. Pettenkofer, I. Pockrand, A. Otto, *Surf. Sci.*, **1983**, *135*, 52-64.
- [799] M.A. Barteau, R.J. Madix, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *97*, 85-88.
- [800] J. Pawela-Crew, R.J. Madix, J. Stöhr, *Surf. Sci.*, **1995**, *339*, 23-28.
- [801] M. Bowker, *Vacuum*, **1983**, *33*, 669-685.
- [802] Wang Xiao-Dong, W.T. Tysoe, R.G. Greenler, K. Truszkowska, *Surf. Sci.*, **1991**, *258*, 335-345.
- [803] Wang Xiao-Dong, W.T. Tysoe, R.G. Greenler, K. Truszkowska, *Surf. Sci.*, **1991**, *257*, 335-343.
- [804] C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen, R. A. van Santen, *J. Catal.*, **1981**, *72*, 364-368.
- [805] R.B. Grant, R.M. Lambert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 58-59.
- [806] R.B. Grant, R.M. Lambert, *Surf. Sci.*, **1984**, *146*, 256-268.
- [807] A.I. Boronin, V.I. Bukhityarov, A.L. Vishnevskii, G.K. Boreskov, V.I. Savchenko, *Surf. Sci.*, **1988**, *201*, 195-210.

- [808] A.I. Boronin, S.V. Koscheev, G. M. Zhidomirov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1998**, 96, 43-51.
- [809] C.T. Campbell, *J. Catal.*, **1985**, 94, 436-444.
- [810] R.A. van Santen, C.P.M. de Groot, *J. Catal.*, **1986**, 98, 530-539.
- [811] V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, E.A. Podgornov, I.P. Prosvirin, *Catal. Lett.*, **1999**, 57, 233-239.
- [812] M. Bowker, M.A. Barteau, R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **1980**, 92, 528-548.
- [813] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1993**, 22, 215-225.
- [814] H.A. Engelhardt, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **1976**, 57, 591-618.
- [815] M. Bowker, P. Pudney, G. Roberts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 2635-2640.
- [816] Xinhe Bao, Jingfa Deng, Shuzhong Dong, *Surf. Sci.*, **1985**, 163, 444-456.
- [817] C. Benndorf, M. Franck, F. Thieme, *Surf. Sci.*, **1983**, 128, 417-423.
- [818] T. Schedel-Niedrig, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 994-1006.
- [819] D.Y. Zemlyanov, A. Nagy, R. Schlögl, *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, 133, 171-183.
- [820] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **1994**, 28, 383-395.
- [821] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **1995**, 33, 305-319.
- [822] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2049-2053.
- [823] B. Pettinger, X. Bao, I. Wilcock, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 113-115.
- [824] B. Pettinger, X. Bao, I. Wilcock, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 85-86.
- [825] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1939-1942.
- [826] D.Y. Zemlyanov, A. Hornung, G. Weinberg, U. Wild, R. Schlögl, *Langmuir*, **1998**, 14, 3242-3248.
- [827] R.J. Beuhler, R.M. Rao, J. Hrbek, M.G. White, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5950-5956.
- [828] A.C. van Veen, O. Hinrichsen, M. Muhler, *J. Catal.*, **2002**, 210, 53-66.
- [829] Min Qian, M.A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal., A*, **2003**, 238, 211-222.

- [830] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.*, **2006**, 238, 260-269.
- [831] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.*, **2009**, 52, 213-272.
- [832] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, M.P. Oschepkova, V.I. Savchenko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1989**, 39, 21-26.
- [833] M. Rocca, L. Savio, L. Vattuone, U. Burghaus, V. Palomba, N. Novelli, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, R. Gunnella, G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 213-227.
- [834] O.A. Baschenko, V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, *Surf. Sci.*, **1992**, 271, 493-500.
- [835] L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, F. Buatier de Mongeot, G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, *Surf. Sci.*, **2002**, 506, 213-222.
- [836] M.A. Barteau, R.J. Madix, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1983**, 31, 101-108.
- [837] V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 2169-2175.
- [838] V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2001**, 470, 302-305.
- [839] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, V.I. Savchenko, *Surf. Sci. Lett.*, **1990**, 232, L205-L209.
- [840] O.V. Krylov, V.A. Matyshak, *Russ. Chem. Rev.*, **1995**, 64, 167-186.
- [841] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, I.P. Prosvirin, V.I. Savchenko, *J. Catal.*, **1994**, 150, 268-273.
- [842] V.I. Bukhtiyarov, V.A. Kondratenko, A.I. Boronin, *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, 293, L826-L829.
- [843] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, V.I. Savchenko, *J. Catal.*, **1994**, 150, 262-267.
- [844] I. Zilberberg, M. Milov, G. Zhidomirov, *J. Struct. Chem.*, **1999**, 40, 350-357.
- [845] Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 3752-3758.
- [846] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **1922**, 17, 621-654.
- [847] C.N. Hinshelwood, *Annu. Rep. Prog. Chem.*, **1930**, 27, 11-51.
- [848] D. Zemlyanov, G. Weinberg, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **2000**, 64, 113-118.
- [849] X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1995**, 32, 185-194.
- [850] T. Carnelley, J. Walker, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1888**, 53, 59-101.
- [851] J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 2193-2199.

- [852] J.F. Weaver, G.B. Hoflund, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8519-8524.
- [853] G. Schön, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, 27, 2623-2633.
- [854] Yutaka Sawada, Nobuichi Watanabe, Hiroshi Henmi, Nobuyasu Mizutani, Masanori Kato, *Thermochim. Acta*, **1989**, 138, 257-265.
- [855] L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, R.L. Johnson, *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 3190-3199.
- [856] P.G. Dickens, R. Heckingbottom, J.W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, 65, 2235-2247.
- [857] X. Bao, J.V. Barth, G. Lehmppfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Sci.*, **1993**, 284, 14-22.
- [858] J.F. Weaver, G.B. Hoflund, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1693-1699.
- [859] B.V. L'vov, *Thermochim. Acta*, **1999**, 333, 13-19.
- [860] B. Herzog, T. Ilkenhans, R. Schlögl, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 349, 247-249.
- [861] R.W. Bigelow, *Appl. Surf. Sci.*, **1988**, 32, 122-140.
- [862] G.N. Salaita, Z.F. Hazos, G.B. Hoflund, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2000**, 107, 73-81.
- [863] W.S. Epling, G.B. Hoflund, G.N. Salaita, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2263-2268.
- [864] Yutaka Sawada, Nobuyasu Mizutani, Masanori Kato, *Thermochim. Acta*, **1989**, 146, 177-185.
- [865] O. Kadlets, M.M. Dubinin, *Russ. Chem. Bull.*, **1961**, 10, 363-367.
- [866] P.A. Barnes, M.F. O'Connor, F.S. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3395-3398.
- [867] P. Norby, R. Dinnebier, A.N. Fitch, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3628-3637.
- [868] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **1922**, 17, 607-620.
- [869] M. Flytzani-Stephanopoulos, L.D. Schmidt, *Prog. Surf. Sci.*, **1979**, 9, 83-111.
- [870] Ta-Chin Wei, J. Phillips, *Adv. Catal.*, **1996**, 41, 359-421.
- [871] W. Rosenhain, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1902**, 70, 252-254.
- [872] W.W. Mullins, *Philos. Mag.*, **1961**, 6, 1313-1341.
- [873] J. Moreau, J. Bénard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1959**, 248, 1658-1661.
- [874] R. Shuttleworth, R. King, B. Chalmers, *Nature*, **1946**, 158, 482-483.
- [875] P.J.E. Forsyth, R. King, G.J. Metcalfe, B. Chalmers, *Nature*, **1946**, 158, 875-876.
- [876] J.A.A. Leroux, E. Raub, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1930**, 188, 205-231.
- [877] E.D Hondros, A.J.W Moore, *Acta Metall.*, **1960**, 8, 647-653.
- [878] H. Melle, E. Menzel, J. Zaunert, *Phys. Status Solidi A*, **1970**, 1, 85-95.

- [879] R.C. O'Handley, D.K. Burge, S.N. Jasperson, E.J. Ashley, *Surf. Sci.*, **1975**, *50*, 407-433.
- [880] M. Schmid, A. Reicho, A. Stierle, I. Costina, J. Klikovits, P. Kostelnik, O. Dubay, G. Kresse, J. Gustafson, E. Lundgren, J.N. Andersen, H. Dosch, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 146102.
- [881] J.S. Ozcomert, W.W. Pai, N.C. Bartelt, J.E. Reutt-Robey, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, *72*, 258-261.
- [882] S. Van der Beken, E. Dejaegere, K.A. Tehrani, J.S. Paul, P.A. Jacobs, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *J. Catal.*, **2005**, *235*, 128-138.
- [883] C. Pereira, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, W.E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2063-2067.
- [884] G.J. Hutchings, D.F. Lee, *Catal. Lett.*, **1995**, *34*, 115-127.
- [885] G.J. Hutchings, D.F. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2503-2504.
- [886] R. Shekhar, M.A. Barteau, *Surf. Sci.*, **1994**, *319*, 298-314.
- [887] G. Horányi, G. Inzelt, K. Torkos, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *101*, 101-108.
- [888] M.C. Arévalo, J.L. Rodríguez, E. Pastor, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *505*, 62-71.
- [889] G.J. Millar, J. Seakins, J.B. Metson, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 525-526.
- [890] G.J. Millar, J.B. Metson, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Catal.*, **1994**, *147*, 404-416.
- [891] K. Wu, D.Z. Wang, X.M. Wei, Y.M. Cao, X.X. Guo, *J. Catal.*, **1993**, *140*, 370-383.
- [892] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold (Catalytic Science Series — Vol. 6)*, Imperial College Press, London, **2006**.
- [893] G. Lee, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 7250-7261.
- [894] G. Lee, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 1651-1654.
- [895] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature*, **1995**, *376*, 238-240.
- [896] E. Bus, J.A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 2894-2902.
- [897] E. Bus, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 9761-9768.
- [898] M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 1531-1535.
- [899] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 481-491.
- [900] Tetsunori Nakayama, Masahiko Arai, Yoshiyuki Nishiyama, *J. Catal.*, **1983**, *79*, 497-500.
- [901] Tetsunori Nakayama, Masahiko Arai, Yoshiyuki Nishiyama, *J. Catal.*, **1984**, *87*, 108-115.
- [902] T. Wang, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **1980**, *66*, 301-315.

- [903] T. Wang, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **1981**, 70, 187-197.
- [904] E. Ruckenstein, J.J. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 86, 1-11.
- [905] Zhi-Pan Liu, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1958-1967.
- [906] P.K. Chowdhury, K.V.S. Rama Rao, J.P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 218, 60-66.
- [907] Akshay Waghay, D.G. Blackmond, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6002-6006.
- [908] N.R. Jana, T.K. Sau, T. Pal, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 115-121.
- [909] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [910] E.K. Rideal, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1939**, 35, 130-132.
- [911] D.D. Eley, E.K. Rideal, *Nature*, **1940**, 146, 401-402.
- [912] D.D. Eley, E.K. Rideal, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1941**, 178, 429-451.
- [913] D.D. Eley, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1941**, 178, 452-464.
- [914] V.V. Rozanov, O.V. Krylov, *Russ. Chem. Rev.*, **1997**, 66, 107-119.
- [915] Minoru Hanaya, Toshiro Takahashi, Toshihide Baba, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 602-603, 367-371.
- [916] T. Baba, H. Watanabe, Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 2406-2411.
- [917] Toshihide Baba, Mamoru Nomura, Yoshio Ono, Yasushi Kansaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 71-76.
- [918] Toshihide Baba, Mamoru Nomura, Yoshio Ono, Yoichi Ohno, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 12888-12893.
- [919] Toshihide Baba, Yoshio Ono, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 9064-9067.
- [920] S. Fujii, Y. Misono, K. Itoh, *Surf. Sci.*, **1992**, 277, 220-228.
- [921] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**, 781.
- [922] W.X. Huang, J.M. White, *Langmuir*, **2002**, 18, 9622-9624.
- [923] Weixin Huang, Zhiquan Jiang, J.M. White, *Catal. Today*, **2008**, 131, 360-366.
- [924] K. Kershen, H. Celio, Ilkeun Lee, J.M. White, *Langmuir*, **2001**, 17, 323-328.
- [925] A.A. Davydov, J. Tichy, A.A. Efremov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1976**, 5, 353-358.
- [926] I. Kiricsi, H. Förster, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 491-499.
- [927] A.A. Davydov, A.A. Budneva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, 20, 107-112.
- [928] F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 1243-1249.
- [929] A.A. Davydov, A.A. Efremov, F.B. Kasumov, K.Y. Adzhamov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, 18, 29-32.

- [930] V. Sanchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8939-8945.
- [931] E.J. Rode, P.E. Gee, L.N. Marquez, T. Uemura, M. Bazargani, *Catal. Lett.*, **1991**, 9, 103-113.
- [932] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez Escribano, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 1587-1593.
- [933] D. Stacchiola, L. Burkholder, W.T. Tysoe, *Surf. Sci.*, **2003**, 542, 129-141.
- [934] F.A. Cotton, J.W. Faller, A. Musco, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 179-182.
- [935] H.A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 115-128.
- [936] H.A. Martin, P.J. Lemaire, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 14, 149-156.
- [937] E.N. Amirbekov, F.V. Aliev, L.I. Lafer, A.M. Rubinshtein, V.I. Yakerson, *Russ. Chem. Bull.*, **1979**, 28, 1344-1348.
- [938] M.L.H. Green, P.L.I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 189-197.
- [939] Kosuke Shobatake, Kazuo Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3339-3342.
- [940] E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 97, 183-202.
- [941] H.A. Martin, F. Jellinek, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 274.
- [942] O.M. Bade, R. Blom, M. Ystenes, *Organometallics*, **1998**, 17, 2524-2533.
- [943] H.A. Martin, F. Jellinek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 311.
- [944] E.J. Lanpher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5578.
- [945] H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 1217-1224.
- [946] D.M. Adams, J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2818-2836.
- [947] W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties, B.W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1601-1607.
- [948] T.B. Chenskaya, L.A. Leites, V.T. Aleksanyan, A.S. Ivanov, A.Z. Rubezhov, *Russ. Chem. Bull.*, **1974**, 23, 1931-1936.
- [949] C. Sourisseau, B. Pasquier, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1975**, 31, 287-302.
- [950] H. Berndt, H. Landmesser, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 197, 245-253.
- [951] R. Grabowski, J. Haber, J. Sloczynski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1979**, 12, 119-124.
- [952] D.G.H. Ballard, W.H. Janes, T. Medinger, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 1168-1175.
- [953] U. Radius, J. Sundermeyer, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1226-1235.
- [954] J.K. Becconsall, B.E. Job, S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 423-430.
- [955] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 131, 281-285.

- [956] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 157-172.
- [957] H. Landmesser, H. Berndt, D. Kunath, B. Lücke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 162, 257-266.
- [958] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 49-61.
- [959] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 37-47.
- [960] R.J. Kokes, A.L. Dent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 6709-6718.
- [961] A.L. Dent, R.J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1092-1093.
- [962] T.T. Nguyen, N. Sheppard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 868-869.
- [963] A.L. Dent, R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 487-491.
- [964] C.C. Chang, W.C. Conner, R.J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1957-1964.
- [965] M.L.H. Green, A.N. Stear, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 1, 230-234.
- [966] D.N. Lawson, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1733-1736.
- [967] M. Cousins, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 889-894.
- [968] C.C. Santini, S.L. Scott, J.M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 107, 263-271.
- [969] K.H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler, M. Arnstedt, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 9, 385-393.
- [970] G. Davidson, P.G. Harrison, E.M. Riley, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1973**, 29, 1265-1272.
- [971] P. Dufour, S.L. Scott, C.C. Santini, F. Lefebvre, J.M. Basset, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2509-2517.
- [972] T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 945-956.
- [973] S.C. Sparks, A. Szabo, G.J. Szulczewski, K. Junker, J.M. White, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8315-8323.
- [974] R.O. Gould, W.J. Sime, T.A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 76-79.
- [975] M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.L. Steffen, T.W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 32-33.
- [976] G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 2911-2919.
- [977] G. Blyholder, W.V. Wyatt, *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 1745-1750.
- [978] D.M. Griffiths, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1978**, 74, 403-417.
- [979] C. Martin, I. Martin, V. Rives, *J. Catal.*, **1994**, 145, 239-242.
- [980] A. Panov, J.J. Fripiat, *Langmuir*, **1998**, 14, 3788-3796.

- [981] J.C. McManus, Yoshio Harano, M.J.D. Low, *Can. J. Chem.*, **1969**, 47, 2545-2554.
- [982] A.G. Panov, J.J. Fripiat, *J. Catal.*, **1998**, 178, 188-197.
- [983] M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair, V.H. Grassian, *J. Catal.*, **2000**, 191, 138-146.
- [984] X.D. Yi, X.B. Zhang, W.Z. Weng, H.L. Wan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 277, 202-209.
- [985] J.A. Anderson, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 1129-1138.
- [986] M. Allian, E. Borello, P. Ugliengo, G. Spano, E. Garrone, *Langmuir*, **1995**, 11, 4811-4817.
- [987] O.S. Morozova, B.V. Rozentuller, M.Y. Kuttyrev, A.A. Kadushin, L.Y. Margolis, O.V. Krylov, *Russ. Chem. Bull.*, **1978**, 27, 466-472.
- [988] G.Y. Popova, A.A. Davydov, T.V. Andrushkevich, I.I. Zakharov, *Kinet. Katal.*, **1995**, 36, 125-136.
- [989] G.Y. Popova, A.A. Davydov, T.V. Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1990**, 41, 33-38.
- [990] T.V. Andrushkevich, G.Y. Popova, *Russ. Chem. Rev.*, **1991**, 60, 1023-1034.
- [991] T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, 35, 213-259.
- [992] Jong Rack Sohn, Jong Soo Han, Jun Seob Lim, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 252, 858-865.
- [993] P.G. Harrison, B. Maunders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 1345-1355.
- [994] G. Popova, A. Davydov, T. Andrushkevich, A. Budneva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, 33, 293-298.
- [995] N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal., B*, **1996**, 8, 343-363.
- [996] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2232-2238.
- [997] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 162, 413-422.
- [998] Á. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 565-566, 121-124.
- [999] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **1999**, 184, 421-439.
- [1000] A.B. Merlo, G.F. Santori, J. Sambeth, G.J. Siri, M.L. Casella, O.A. Ferretti, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 204-208.
- [1001] W. Rachmady, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **2002**, 207, 317-330.
- [1002] W. Hill, H. Miessner, G. Öhlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 691-697.

- [1003] Ti Ouyang, Xingyu Gao, Dongchen Qi, A. Thye Shen Wee, Kian Ping Loh, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5611-5620.
- [1004] S.L. Scott, A. Mills, Chhor Chao, J.M. Basset, N. Millot, C.C. Santini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *204-205*, 457-463.
- [1005] S.L. Scott, C. Crippen, C.C. Santini, J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1875-1876.
- [1006] L.J. Deiner, J.G. Serafin, C.M. Friend, S.G. Weller, J.A. Levinson, R.E. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13252-13257.
- [1007] F.S. Xiao, M. Ichikawa, *J. Catal.*, **1994**, *147*, 578-593.
- [1008] S. Nishiyama, T. Hara, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4431-4439.
- [1009] S.S.C. Chuang, Shyh-Ing Pien, *Catal. Lett.*, **1990**, *6*, 389-393.
- [1010] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *48*, 255-270.
- [1011] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.*, **1999**, *186*, 279-295.
- [1012] D. Sokolskii, V. Vozdvizhenskii, A. Kuanyshev, A. Kobets, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1976**, *5*, 163-168.
- [1013] Zhiqiang Yu, S.S.C. Chuang, *J. Catal.*, **2007**, *246*, 118-126.
- [1014] W.O. George, V.G. Mansell, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1968**, *24*, 145-155.
- [1015] G. Centi, A. Galli, S. Perathoner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 5129-5140.
- [1016] K. Babic-Samardzija, S.P. Sovilj, N. Katsaros, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *694*, 165-171.
- [1017] A.A. Kadushin, Y.N. Rufov, S.Z. Roginskii, *Russ. Chem. Bull.*, **1968**, *17*, 697-701.
- [1018] A. Rodgers, S.R. Stobart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 52-53.
- [1019] L. Lochmann, Rajib L. De, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *156*, 307-316.
- [1020] G. Busca, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, *20*, 373-376.
- [1021] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Langmuir*, **2000**, *16*, 430-436.
- [1022] W.S. Sim, T.C. Li, P.X. Yang, B.S. Yeo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4970-4971.
- [1023] H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall, N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 514-522.
- [1024] K.H. Theopold, P.N. Becker, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5250-5252.
- [1025] J. Ruiz, V. Rodriguez, N. Cutillas, M. Pardo, J. Perez, G. Lopez, P. Chaloner, P.B. Hitchcock, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1973-1982.
- [1026] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *55*, 1-11.
- [1027] J. Berlan, J.P. Battioni, K. Koosha, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *152*, 359-365.

- [1028] V. Sanchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5541-5545.
- [1029] G.A. Slough, R. Hayashi, J.R. Ashbaugh, S.L. Shamblyn, A.M. Aukamp, *Organometallics*, **1994**, 13, 890-898.
- [1030] J.F. Hartwig, R.G. Bergman, R.A. Andersen, *Organometallics*, **1991**, 10, 3326-3344.
- [1031] R. Meyer, L. Gorrichon, P. Maroni, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 129, C7-C10.
- [1032] Tetsuro Murahashi, Hideo Kurosawa, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 574, 142-147.
- [1033] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.*, **1982**, 7, 89-126.
- [1034] G. Busca, J. Lamotte, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5197-5202.
- [1035] E.W. Thornton, P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1975**, 71, 2468-2477.
- [1036] G.J. Millar, D. Newton, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *Appl. Spectrosc.*, **1994**, 48, 827-832.
- [1037] G. Popova, A. Budneva, T. Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1997**, 62, 97-103.
- [1038] G.J. Millar, C.H. Rochester, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1491-1496.
- [1039] J.F. Edwards, G.L. Schrader, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 782-788.
- [1040] Kenzi Tamaru, Takaharu Onishi, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **1975**, 9, 133-166.
- [1041] G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, Y.A. Chesalov, E.S. Stoyanov, *Kinet. Catal.*, **2000**, 41, 805-811.
- [1042] G.J. Millar, J.B. Metson, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1717-1718.
- [1043] K. Ito, H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **1956**, 34, 170-178.
- [1044] J.J. Max, C. Chapados, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 3324-3337.
- [1045] H. Arakawa, T. Fukushima, M. Ichikawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **1985**, 14, 23-26.
- [1046] R.P. Young, *Can. J. Chem.*, **1969**, 47, 2237-2247.
- [1047] Takakazu Fukushima, Hironori Arakawa, Masaru Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 729-731.
- [1048] R.I. Bickley, H.G.M. Edwards, R. Gustar, S.J. Rose, *J. Mol. Struct.*, **1991**, 248, 237-250.
- [1049] Masato Kakihana, Minoru Akiyama, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4701-4709.
- [1050] W.R. Fairheller, J.E. Katon, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1967**, 23, 2225-2232.
- [1051] W. Hertl, A.M. Cuenca, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1120-1126.

- [1052] P. Hoffmann, E. Knözinger, *Surf. Sci.*, **1987**, 188, 181-198.
- [1053] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 121, 77-110.
- [1054] H.E. Fischer, S.A. King, J.B. Miller, J.Y. Ying, J.B. Benziger, J. Schwartz, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4403-4408.
- [1055] M. Folman, D.J.C. Yates, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1958**, 246, 32-51.
- [1056] M. Folman, D.J.C. Yates, *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 183-187.
- [1057] E.J. Heilweil, M.P. Casassa, R.R. Cavanagh, J.C. Stephenson, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 5216-5231.
- [1058] R.J. Bell, N.F. Bird, P. Dean, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1968**, 1, 299-303.
- [1059] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, *Surf. Sci.*, **1996**, 368, 147-151.
- [1060] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1298-1303.
- [1061] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1395-1400.
- [1062] Masao Hino, Toshio Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 33-37.
- [1063] S.J. Lang, B.A. Morrow, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13314-13318.
- [1064] J.H. Anderson, Jr., K.A Wickersheim, *Surf. Sci.*, **1964**, 2, 252-260.
- [1065] Ken-ichi Fukui, Hiromi Miyauchi, Yasuhiro Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 274, 133-139.
- [1066] H.A. Benesi, A.C. Jones, *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 179-182.
- [1067] C.A. Murray, T.J. Greytak, *Phys. Rev. B*, **1979**, 20, 3368-3387.
- [1068] G.M.S. El Shafei, M. Mokhtar M., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 175, 518-519.
- [1069] A.J. Van Roosmalen, J.C. Mol, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2485-2488.
- [1070] A. Burneau, O. Barres, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, *Langmuir*, **1990**, 6, 1364-1372.
- [1071] S.P. Zhdanov, L.S. Kosheleva, T.I. Titova, *Langmuir*, **1987**, 3, 960-967.
- [1072] M. Falk, E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 1554-1568.
- [1073] A.J. Barnes, H.E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 66, 1920-1931.
- [1074] B.A. Sexton, *Surf. Sci.*, **1979**, 88, 299-318.
- [1075] J.L. Davis, M.A. Barteau, *Surf. Sci.*, **1990**, 235, 235-248.
- [1076] J.P. Camplin, E.M. McCash, *Surf. Sci.*, **1996**, 360, 229-241.
- [1077] E.J. Feltham, M.J. Almond, G. Marston, K.S. Wiltshire, N. Goldberg, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2000**, 56, 2589-2603.
- [1078] A.J. Barnes, H.E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 66, 1932-1940.

- [1079] Y. Mikawa, J.W. Brasch, R.J. Jakobsen, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1971**, 27, 529-539.
- [1080] J. Eng, Jr., K. Raghavachari, L.M. Struck, Y.J. Chabal, B.E. Bent, G.W. Flynn, S.B. Christman, E.E. Chaban, G.P. Williams, K. Radermacher, S. Mantl, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 9889-9898.
- [1081] Kunio Fukushima, B.J. Zwolinski, *J. Mol. Spectrosc.*, **1968**, 26, 368-383.
- [1082] B.C. Wiegand, P. Uvdal, J.G. Serafin, C.M. Friend, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5063-5069.
- [1083] S.C. Street, A.J. Gellman, *Surf. Sci.*, **1997**, 372, 223-238.
- [1084] J.J. Max, S. Daneault, C. Chapados, *Can. J. Chem.*, **2002**, 80, 113-123.
- [1085] N. Michniewicz, A.S. Muszynski, W. Wrzeszcz, M.A. Czarnecki, B. Golec, J.P. Hawranek, Z. Mielke, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 887, 180-186.
- [1086] J.H.S. Green, *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, 59, 1559-1563.
- [1087] L.I. Lafer, V.I. Yakerson, G.A. Kogan, *Russ. Chem. Bull.*, **1969**, 18, 1594-1597.
- [1088] M.A. Vannice, W. Erley, H. Ibach, *Surf. Sci.*, **1991**, 254, 12-20.
- [1089] P. Uvdal, B.C. Wiegand, J.G. Serafin, C.M. Friend, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 8727-8735.
- [1090] Keiichi Ohno, Hiroshi Yoshida, Hidekazu Watanabe, Takako Fujita, Hiroatsu Matsuura, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 6924-6930.
- [1091] R.C. Millikan, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 1305-1308.
- [1092] Kazuo Nakamoto, Sanae Kishida, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 1554-1558.
- [1093] Y. Mikawa, J.W. Brasch, R.J. Jakobsen, *J. Mol. Spectrosc.*, **1967**, 24, 314-329.
- [1094] G.E. Tomlinson, B. Curnutte, C.E. Hathaway, *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, 36, 26-33.
- [1095] R.L. Redington, *J. Mol. Spectrosc.*, **1977**, 65, 171-189.
- [1096] I. Matanovic, Nada Doslic, *Chem. Phys.*, **2007**, 338, 121-126.
- [1097] W. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3941-3950.
- [1098] J.K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 1171-1173.
- [1099] Sanae Kishida, Kazuo Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 1558-1563.
- [1100] P.F. Krause, J.E. Katon, J.M. Rogers, D.B. Phillips, *Appl. Spectrosc.*, **1977**, 31, 110-115.
- [1101] J.L. Davis, M.A. Barteau, *Langmuir*, **1989**, 5, 1299-1309.
- [1102] Y. Mikawa, J.W. Brasch, R.J. Jakobsen, *J. Mol. Struct.*, **1969**, 3, 103-117.
- [1103] R.J. Jakobsen, Y. Mikawa, J.R. Allkins, G.L. Carlson, *J. Mol. Struct.*, **1971**, 10, 300-303.

- [1104] D. Hadzi, M. Pintar, *Spectrochim. Acta*, **1958**, *12*, 162-168.
- [1105] S.W. Charles, F.C. Cullen, N.L. Owen, G.A. Williams, *J. Mol. Struct.*, **1987**, *157*, 17-29.
- [1106] S. Fujii, N. Osaka, K. Itoh, *Surf. Sci.*, **1994**, *306*, 381-392.
- [1107] A. Kulbida, M.N. Ramos, M. Rasanen, J. Nieminen, O. Schrems, R. Fausto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 1571-1585.
- [1108] M. Gussoni, *J. Mol. Struct.*, **1986**, *141*, 63-92.
- [1109] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, J. Saussey, J.C. Lavalley, *J. Mol. Struct.*, **1992**, *267*, 315-329.
- [1110] Y.N. Panchenko, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1975**, *31*, 1201-1206.
- [1111] Yukio Furukawa, Hideo Takeuchi, Issei Harada, Mitsuo Tasumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 392-399.
- [1112] J. Müslehiddinoglu, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **2004**, *222*, 214-226.
- [1113] M.C. Tobin, *Spectrochim. Acta*, **1960**, *16*, 1108-1110.
- [1114] W.J. Potts, *Spectrochim. Acta*, **1965**, *21*, 511-527.
- [1115] J.E. Bertie, D.A. Othen, *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 1155-1158.
- [1116] A. Komornicki, F. Pauzat, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 3847-3857.
- [1117] M.A. Lowe, J.S. Alper, R. Kawiecki, P.J. Stephens, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 41-50.
- [1118] Z.H. Kafafi, R.H. Hauge, W.E. Billups, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4775-4780.
- [1119] C. Coulombeau, H. Jobic, *J. Mol. Struct.*, **1988**, *176*, 213-222.
- [1120] N.F. Brown, M.A. Barteau, *Surf. Sci.*, **1993**, *298*, 6-17.
- [1121] R. Shekhar, M.A. Barteau, R.V. Plank, J.M. Vohs, *Surf. Sci.*, **1997**, *384*, L815-L822.
- [1122] P.L. Polavarapu, Jr., B.A. Hess, L.J. Schaad, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 1705-1710.
- [1123] R.W. Kawiecki, F. Devlin, P.J. Stephens, R.D. Amos, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *145*, 411-417.

10 Anhang

10.1 Abbildungen

10.1.1 Isomerisierungsmechanismen

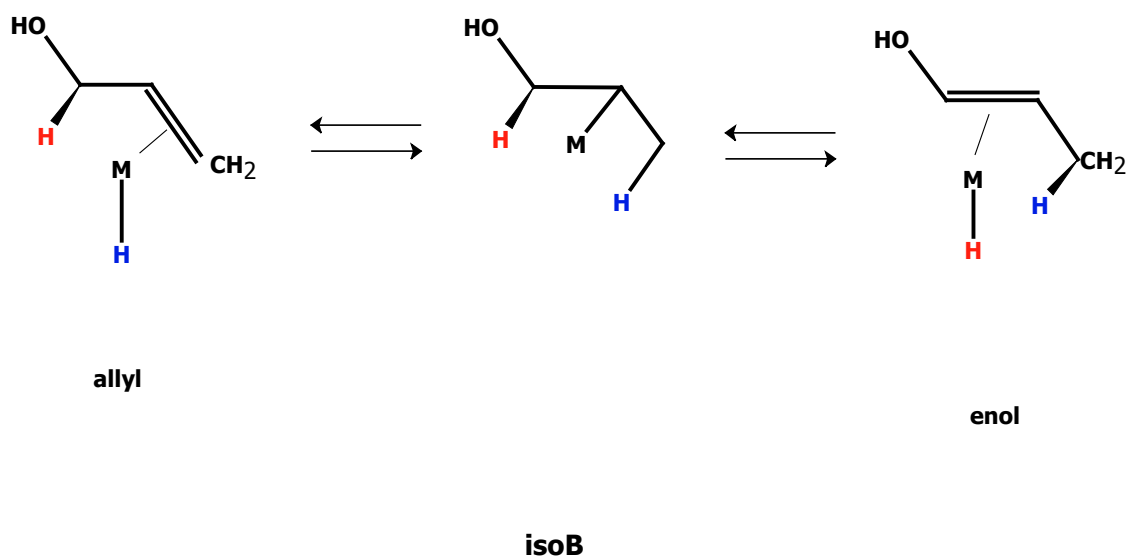
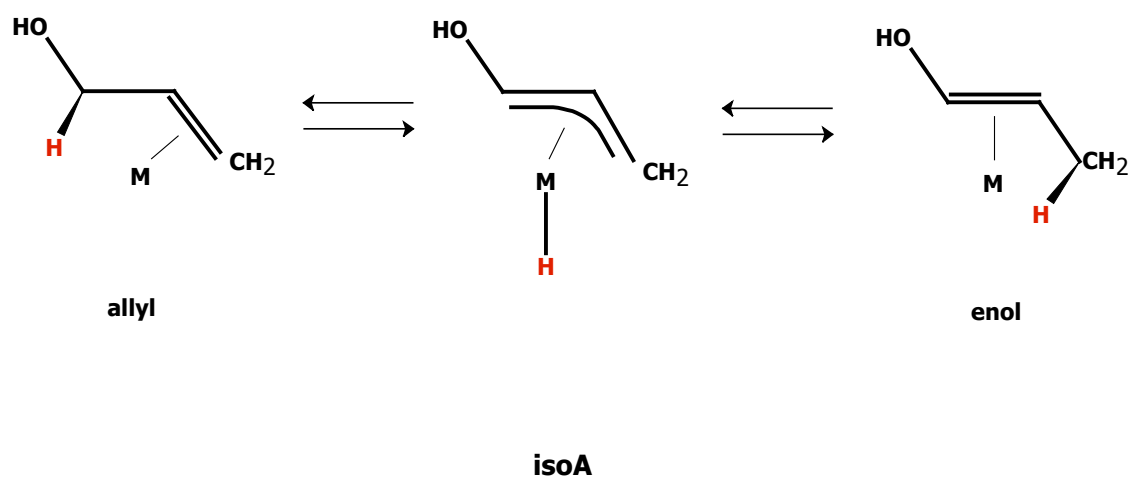


Abb.121 isoA: π -Allyl-Metallhydrid-Mechanismus, isoB: Metallhydrid-Additions-Eliminierungs-Mechanismus (nach Ref. [\[275,276,277,278,279\]](#)).

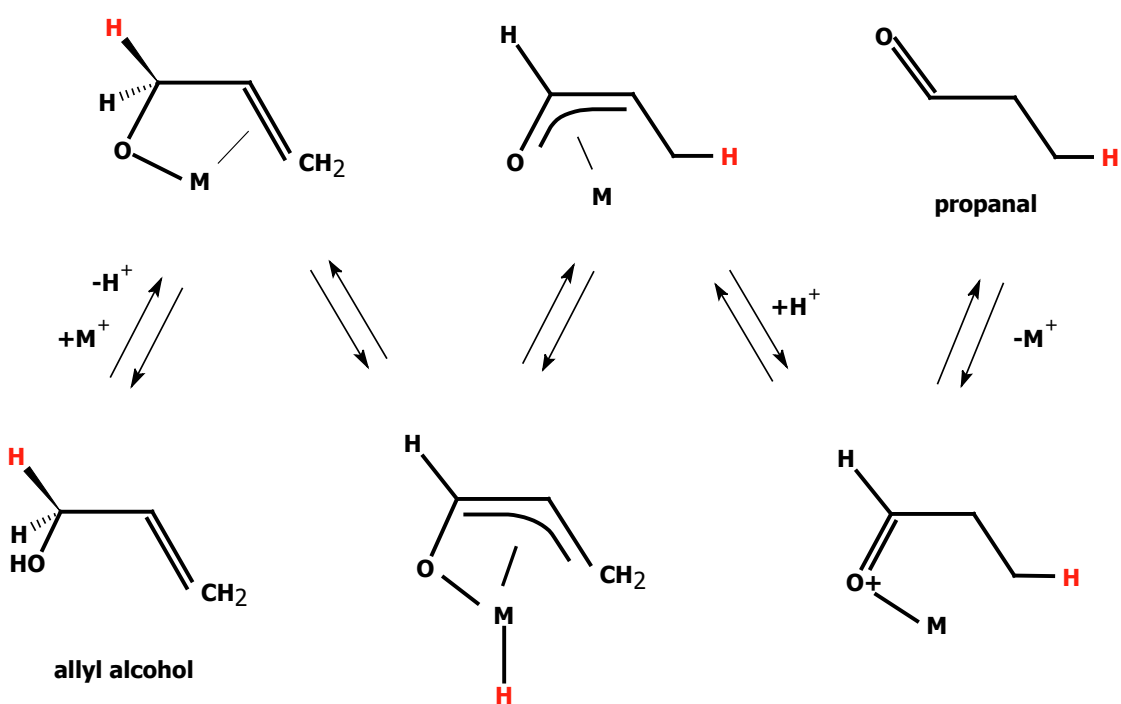
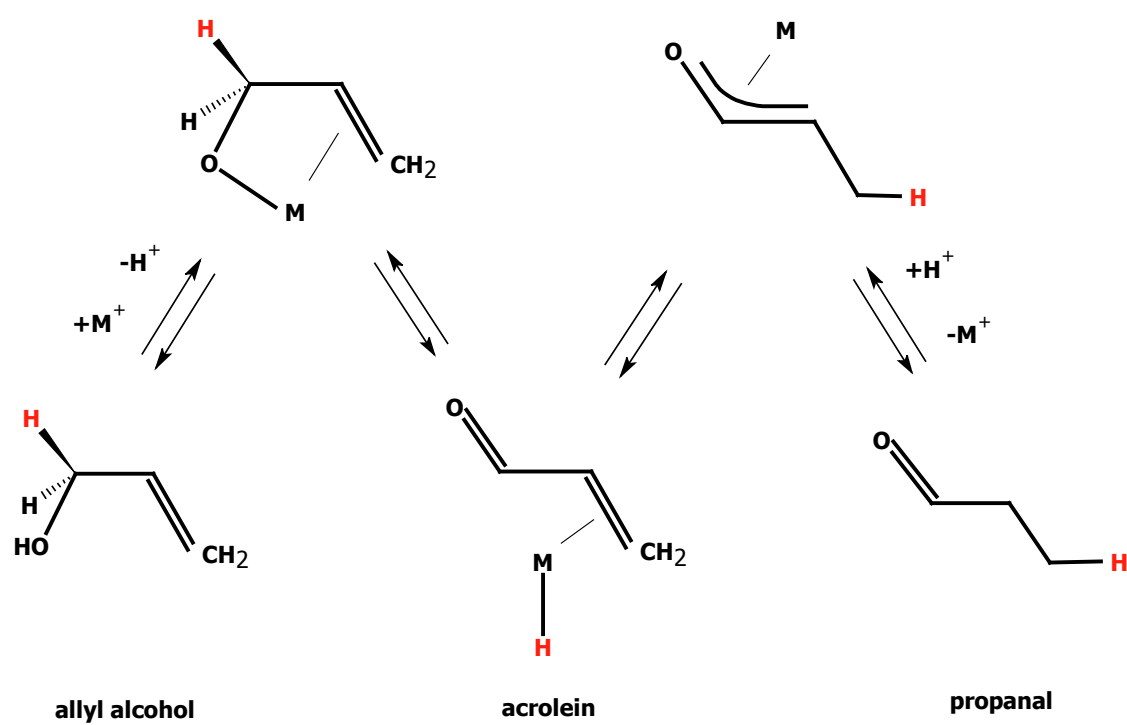


Abb.122 isoC: „interner Redox“-Mechanismus (nach Ref. [\[263,275,280,281,282\]](#)).

10.1.2 Temperaturkalibrierung (DRIFTS)

Stufenweise Temperaturkalibrierung

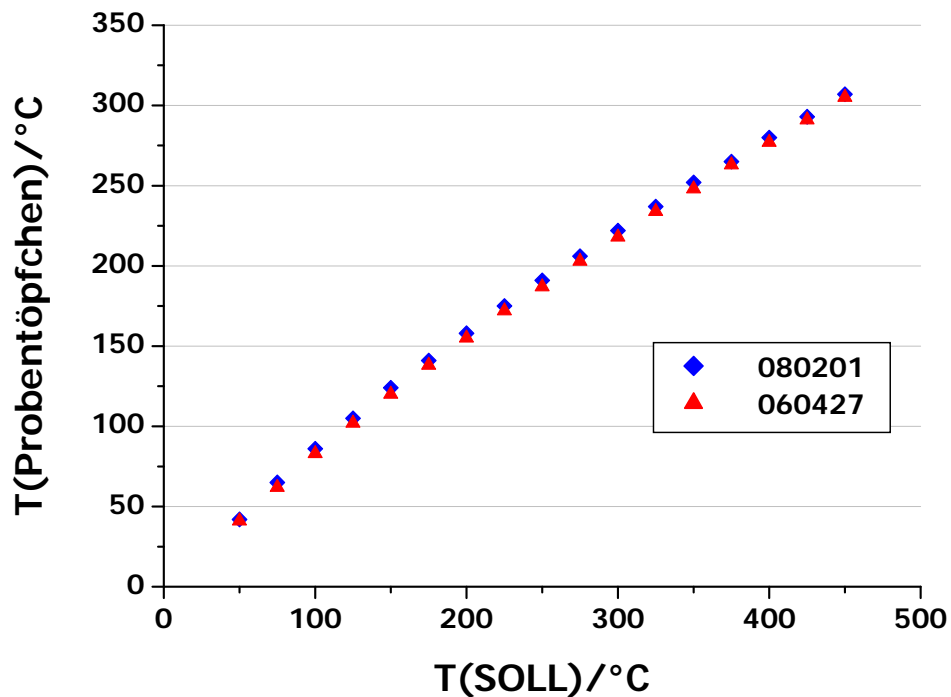


Abb.123 Vgl. der DRIFTS-Temperaturkalibrierung (Stufen) nach Heizpatronenwechsel. 080201 bzw. 060427 in der Legende repräsentieren Datumsangaben (YYMMDD).

Kalibrierung ($T(\text{SOLL})$: 0°C - 450°C ; $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

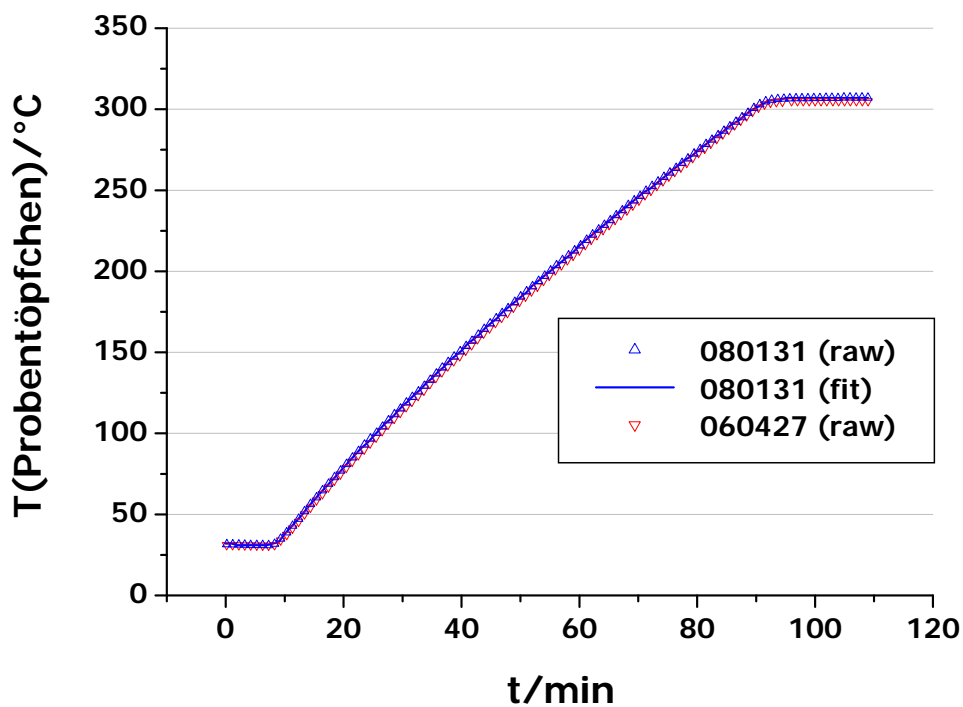


Abb.124 Vgl. der DRIFTS-Temperaturkalibrierung (Rampe) nach Heizpatronenwechsel. 080131 bzw. 060427 in der Legende repräsentieren Datumsangaben (YYMMDD).

10.2 Tabellen

10.2.1 Wechselwirkung mit Edukten und verwandten Substanzen

10.2.1.1 Propen-Adsorption in der Literatur (Tabelle 26)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[597]	1550		$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\text{C}=\text{C}::\text{Cu}^+$ π -Komplex	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Propen
[922]	1575	1620	$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Komplex	$\text{Ag}(111)$, / Sauerstoff	Propen
[923]	1577	1610	$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Komplex	$\text{Ag}(111)$, / Sauerstoff	Propen
[597]	1595		$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\text{C}=\text{C}::\text{Ag}^+$ π -Komplex	$\text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Propen
[593]	1596		$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Propen
[924]	1599		$\nu(\text{C}=\text{C}) + \text{CH}_2$ scissor	$\text{Cl}/\text{Ag}(111)$	Propen
[925]	1600		$\nu(\text{C}=\text{C})$ σ -Komplex	GaMo-Katalysator	Propen
[603]	1604	1610	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{Ag}(111)$, O-modifiz.	Propen
[926]	1610	1650	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Zeolithe	Propen
[598]	1615	1629	$\nu(\text{C}=\text{C})$	TiO_2	Propen
[927]	1615		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	Propen
[928]	1616	1632	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\text{C}=\text{C}::\text{HO}$	H-Mordenit	Propen
[599]	1616	1633	$\nu(\text{C}=\text{C})$	MgY	Propen
[602]	1618		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{Ag}(111)$	Propen
[603]	1618		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{Ag}(111)$	Propen
[924]	1619		$\nu(\text{C}=\text{C}) + \text{CH}_2$ scissor	$\text{Ag}(111)$	Propen
[599]	1619	1634	$\nu(\text{C}=\text{C})$	CaY	Propen
[600]	1620		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Cr_2O_3	Propen
[597]	1625		$\nu(\text{C}=\text{C})$	ZnO	Propen
[601]	1628		$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\text{C}=\text{C}::\text{HO}$ π -Komplex	H-ZSM-5	Propen
[592]	1628		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Fe_2O_3	Propen
[592]	1629		$\nu(\text{C}=\text{C})$	TiO_2	Propen
[929]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Komplex (schwach)	Sn-Mo-O-NaOH	Propen
[597]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$	NiO-MgO-MoO_3	Propen
[592]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$	ZrO_2	Propen
[930]	1632	1643	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Propen
[598]	1634		$\nu(\text{C}=\text{C})$	NaY	Propen
[599]	1634		$\nu(\text{C}=\text{C})$	NaY	Propen
[597]	1635		$\nu(\text{C}=\text{C})$	CoO-MgO-MoO_3	Propen
[597]	1635		$\nu(\text{C}=\text{C})$	TiO_2	Propen
[600]	1635		$\nu(\text{C}=\text{C})$	FeCrO_3	Propen
[593]	1637		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Propen
[605]	1638		$\nu(\text{C}=\text{C})$	MgCr_2O_4	Propen
[598]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$	SiO_2	Propen
[926]	1641		$\nu(\text{C}=\text{C})$	HZSM-5	Propen
[593]	1641		$\nu(\text{C}=\text{C})$	MgFe_2O_4	Propen
[931]	1643		$\nu(\text{C}=\text{C})$	CsNaY	Propen
[932]	1645		$\nu(\text{C}=\text{C})$ schwache Wechselw.	$\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$	Propen
[604]	1646		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{MoAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Propen
[933]	1647		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\text{Pd}(111)$	Propen

* von...bis

10.2.1.2 Allylspezies in der Literatur (Tabelle 27)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[467]	1450		$\nu_{as}(\text{CCC})/\delta(\text{CH}_2)$ η^3 -Allyl	Ag(110)	Allylchlorid
[934]	1458	1527	π -Allyl / π -Crotyl	Pd-Komplexe	
[597]	1460		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl-Spezies (carbocation type)	Cu-Systeme	
[935]	1460	1470	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ π -Allyl	Fe-, Co-, Ni-Komplexe	
[936]	1480	1520	π -Methallyl-Komplex	Zr-, Ti-, V-Komplexe	
[937]	1480		π -Allyl-Komplex	MgO/Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Buten, (O ₂)
[938]	1487		$\nu(\text{CCC})$ von π -Allyl	π -cpFe(CO) ₂ π -C ₃ H ₅	
[939]	1490		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl	[Pd(π -C ₃ H ₅)Br] ₂	
[940]	1490	1495	π -Allyl	Ni(Allyl) ₂	
[939]	1491		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl	[Pd(π -C ₃ H ₅)Cl] ₂	
[940]	1495	1525	π -(Meth)allyl	Komplexe von Hf, Zr	
[941]	1500		π -Allyl	cp ₂ Ti(Allyl)	
[942]	1500	1541	$\nu_{as}(\text{CCC})$ von η^3 -Allyl	SiO ₂	Cr(Allyl) ₃
[943]	1500		π -Allyl	cp ₂ Ti(Allyl)	
[944]	1500	1560	Allylanionen	Allyl-, isobutenyl-, ...	
[945]	1502	1561		Pd " π -en-yl"-Komplexe	
[946]	1504		$\nu(\text{C}=\text{C})$	K[PtCl ₃ (C ₃ H ₆)], H ₂ O	
[936]	1505	1533	π -Allyl-Komplex	Allyl-Komplexe von Zr, Ti, V	
[947]	1505		$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Allyl	π -C ₃ H ₅ -Mn(CO) ₄	
[948]	1508	1510	$\nu(\text{CCC})$ π -Allyl	(Allyl) ₂ RhCl] ₂ , (Allyl) ₂ RhBr] ₂	
[935]	1509		$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ π -Allyl	cp ₂ Ti(Allyl)	
[949]	1510	1540	$\nu_{as}(\text{CCC})$	(C ₃ H ₅) ₂ Mg	
[950]	1520		π -Allylspezies	AlR ₂ (C ₃ H ₅)	
[951]	1520		$\nu(\text{C}=\text{C})$ vom π -Komplex	CoMoO ₄ /MgO	Propen
[952]	1520		π -Allyl	Zr(Allyl) ₄ , Cr(Allyl) ₃	
[947]	1521		$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Allyl	π -C ₄ H ₇ -Mn(CO) ₄	
[953]	1524	1540	η^3 -Methallyl	Bis-Methallyl-Komplexe	
[949]	1527	1536	$\nu_{as}(\text{CCC})$	C ₃ H ₅ Na	
[954]	1530		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von π -Allyl	Pt(C ₃ H ₅) ₂	
[935]	1533		$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ von π -Methallyl	cp ₂ Ti(Methallyl)	
[949]	1534	1561	$\nu_{as}(\text{CCC})$	C ₃ H ₅ Li	
[955]	1535		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von η^3 -Allyl	Li(Lanthanide)(Allyl) ₄	
[956]	1535			C ₃ H ₅ Na	
[950]	1536		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl	Nd(C ₃ H ₅) ₃ · diox; /MAO-SiO ₂	
[957]	1536	1538	$\nu_{as}(\text{CCC})$ vom π -Allyl-ligand	M(C ₃ H ₅) ₃ /MAO-silica, M=La, Nd	
[958]	1540	1544	$\nu_{as}(\text{CCC})$ von η^3 -Allyl	Tris(Allyl)lanthanoid-Verb.	
[592]	1540	1560	$\nu_{as}(\text{CCC})$ allyl. Spezies	ZrO ₂ , Ca-TiO ₂	Propen?
[940]	1540	1560	π -Allyl	Crotyl Komplexe von Hf, Zr	
[959]	1544		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von η^3 -Allyl	Li[Nd(C ₃ H ₅) ₄] · 1,5 Dioxan	
[957]	1544	1549	$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl	M(C ₃ H ₅) ₃ · x diox, M=La, Nd	
[960]	1545		$\nu_{as}(\text{CCC})$ von π -Allyl	ZnO	Propen
[961]	1545		π -Allylspezies	ZnO	Propen
[962]	1547		π -Allylanion	ZnO	Propen
[963]	1550	1570	π -Allylspezies	ZnO	Buten
[959]	1556		$\nu_{as}(\text{CCC})$	LiC ₃ H ₅ · Dioxan	
[964]	1572	1582	π -Allyl	ZnO	trans-Buten, cis-Buten, 1-Buten

[950]	1575		π -Allylspezies	$[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]^+$	
[956]	1575			$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mg}$	
[940]	1585	1602	σ -(Meth)allyl	Komplexe von Hf, Zr	
[936]	1588	1607	σ -Allyl-Komplex	Allyl-Komplexe von Zr, Ti, V	
[936]	1598	1606	σ -Methallyl-Komplex	Komplexe von Zr, Ti, V	
[956]	1605		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}$	
[956]	1605		σ -Methallyl	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{X}_2\text{Ni}$	
[938]	1608		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\pi\text{-cpFe}(\text{CO})_2\text{-}\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$	
[965]	1609		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{-}\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$	
[966]	1611		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{RhCl}_2(\sigma\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$	
[967]	1612		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{cpMo}(\text{CO})_3(\sigma\text{-C}_3\text{H}_5)$	
[968]	1612		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{Rh}(\text{Allyl})_2/\text{SiO}_2$	
[940]	1614	1636	σ -Crotyl	Crotyl-Komplexe von Hf, Zr	
[969]	1615		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$(\text{Methallyl})_2\text{Zn}$	
[953]	1616	1620	$\nu(\text{C}=\text{C})$ von η^1 -Methallyl	Bis-Methallyl-Komplexe	
[947]	1620		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-Mn}(\text{CO})_5$	
[970]	1623		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_4$	
[954]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$	
[970]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_4$	
[969]	1635		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Crotyl	$(\text{Crotyl})_2\text{Zn}$	
[942]	1640	1650	$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl?	SiO_2	$\text{Cr}(\text{Allyl})_3$
[952]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{Zr}(\text{Allyl})_4, \text{Cr}(\text{Allyl})_3$	
[971]	1642		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von σ -Allyl	$\text{Rh}(\text{Allyl})_2/\text{SiO}_2$	

* von...bis
diox Dioxan
cp Cyclopentadienyl-

10.2.1.3 2-Methyl-2-pentenal-Adsorption in der Literatur (Tabelle 28)

Ref.	* cm^{-1}	* cm^{-1}	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[23]	1638		$\nu(\text{C}=\text{C})$ MP:::Cobaltoberfläche	Co/SiO_2	Propanal
[500]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von MP	SiO_2	Propanal
[499]	1643		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von MP	CAB-O-SIL	Propanal
[23]	1645		$\nu(\text{C}=\text{C})$		MP(in TCE)
[638]	1650		$\nu(\text{C}=\text{C})$		MP(!?)
[23]	1653		$\nu(\text{C}=\text{C})$		MP(g)
[23]	1657		$\nu(\text{C}=\text{O})$ MP:::Cobaltoberfläche	Co/SiO_2	Propanal
[499]	1677		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von MP	CAB-O-SIL	Propanal
[500]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von MP	SiO_2	Propanal
[638]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O})$		MP(!?)
[23]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O})$		MP(in TCE)
[24]	1706	1715	$\nu(\text{C}=\text{O})$ von MP(g)	Co/SiO_2	Propanal
[23]	1715		$\nu(\text{C}=\text{O})$		MP(g)

* von...bis
MP 2-methyl-2-pentenal
TCE Tetrachlorethylen

10.2.1.4 Aceton-Adsorption in der Literatur (Tabelle 29)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[972]	1656	1661	$\nu(\text{C}=\text{O})$ von koordiniertem Aceton	Ru-Komplexe	Aceton
[973]	1660	1730	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ag(111)	Aceton
[974]	1661		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von koordiniertem Aceton	Ru-Komplex	Aceton
[975]	1665		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von koordiniertem Aceton	Ru-Komplex	Aceton
[613]	1665		$\nu(\text{C}=\text{O}) \eta^1$	Rh(111)	Aceton
[930]	1665		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Addukt mit Lewis-Säure	TiCl ₄	Aceton
[673]	1666		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	V-Sb-Oxid	Aceton
[611]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O}) \eta^1$	Pd(111)	Aceton
[976]	1675	1685	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	Fe ₂ O ₃	Aceton
[977]	1680	1690	Acyl CO	Fe/SiO ₂ , Co/SiO ₂ , Ni/SiO ₂	Aceton
[978]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	Rutil	Aceton
[930]	1682		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	V ₂ O ₅ -TiO ₂	Aceton
[668]	1689		OH...O=C	TiO ₂	Aceton
[979]	1690	1718	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton, adsorbiert an rel. schwachen Lewis-Zentren	MoO ₃ /TiO ₂ , Alkalikationen-dotiert	Aceton
[667]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Molekulare Adsorption	Mn ₃ O ₄	Aceton
[976]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O})$ physisorbiertes Aceton	Fe ₂ O ₃	Aceton
[614]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \eta^1$	Ru(001)	Aceton
[980]	1690	1702	$\nu(\text{C}=\text{O})$ adsorbiert an Lewis-Zentr.		Aceton
[496]	1690	1719	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ni/SiO ₂ , Cab-O-Sil	Aceton
[981]	1692	1711	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::HO	Cab-O-Sil, poröses Glas, ...	Aceton
[668]	1692		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO	Al ₂ O ₃	Aceton
[605]	1695	1710	$\nu(\text{C}=\text{O})$	MgCr ₂ O ₄	Aceton
[674]	1695		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	Al ₂ O ₃	Aceton
[672]	1695	1710	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Molekulare Adsorption	MgCr ₂ O ₄	Aceton
[980]	1700	1705	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::HOSi	Zeolithe	Aceton
[982]	1700	1705	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::HOSi	Zeolithe	Aceton
[672]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Molekulare Adsorption	Co ₃ O ₄	Aceton
[979]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$	TiO ₂	Aceton
[983]	1702		$\nu(\text{C}=\text{O})$	TiO ₂	Aceton
[984]	1703		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Aceton:::Lewis-Säure-Zentr.	MoPO/SiO ₂	Aceton
[670]	1703		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO	Rh/Al ₂ O ₃	Aceton
[668]	1710		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO	Aerosil	Aceton
[672]	1713		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Molekulare Adsorption	CuO	Aceton
[980]	1714	1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$ physisorbiertes Aceton	Zeolithe	Aceton
[985]	1714		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO	Rh/SiO ₂ , SiO ₂	Aceton
[982]	1714	1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$ physisorbiertes Aceton	Zeolithe	Aceton
[986]	1716		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO	SiO ₂	Aceton

* von...bis

10.2.1.5 Acrolein-Adsorption in der Literatur (Tabelle 30)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[951]	1590		$\nu(\text{C}=\text{C})$ C=O:::Oberfläche	CoMoO ₄ /MgO	ACR
[630]	1603	1637	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt(111), Ni(111), ...	ACR
[69]	1603	1618	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Silberfilm	ACR
[23]	1604		$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Komplex(C=C)	Co/SiO ₂ , Co ₃ O ₄ /SiO ₂	ACR
[55]	1610		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von adsorbiertem ACR	Pt(111)	ACR
[605]	1613		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von ACR	MgCr ₂ O ₄	Allylalkohol
[23]	1615		$\nu(\text{C}=\text{C})$ π -Komplex(C=C)	Co/SiO ₂ , Co ₃ O ₄ /SiO ₂	ACR
[987]	1615	1620	$\nu(\text{C}=\text{C})$	CoMoO ₄	ACR
[24]	1615		$\nu(\text{C}=\text{C})$ ACR:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂	ACR
[666]	1616		$\nu(\text{C}=\text{C})$	SiO ₂	ACR
[83]	1616		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt(111)	ACR
[979]	1605	1616	$\nu(\text{C}=\text{C})$	M/MoO ₃ /TiO ₂ , TiO ₂	ACR
[38]	1618		$\nu(\text{C}=\text{C})$ bei η^2 -(C-O)	Pt/Y ₂ O ₃	ACR
[81]	1618		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt(111)	ACR
[988]	1620		$\nu(\text{C}=\text{C})$	MoO ₃ /SiO ₂	ACR
[989]	1620		$\nu(\text{C}=\text{C})$ C=O:::H ⁺ / C=O:::M ⁿ⁺	Sb ₆ O ₁₃ ; V ₂ O ₅ /SiO ₂ ; V-Sb-O	ACR
[204]	1625		$\nu(\text{C}=\text{C})$	SiO ₂	ACR
[990]	1625		$\nu(\text{C}=\text{C})$ ACR:::HO / koordinativ gebundenes ACR	SiO ₂ , Bi-Mo/SiO ₂ , MoO ₃ /SiO ₂ , V-Mo/SiO ₂ , ...	ACR
[991]	1625		$\nu(\text{C}=\text{C})$ C=O:::Mo(n+) / :::HO	V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ /SiO ₂	ACR
[988]	1625		$\nu(\text{C}=\text{C})$	SiO ₂	ACR
[984]	1633		$\nu(\text{C}=\text{C})$ ACR:::Co ⁿ⁺	MoPO/SiO ₂	ACR
[992]	1639	1646	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Schichtsilikat (Li ⁺ , Na ⁺ , ...)	ACR
[24]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ ACR:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂	ACR
[930]	1647	1653	$\nu(\text{C}=\text{O})$ von koordiniertem ACR	V ₂ O ₅ -TiO ₂	ACR
[38]	1649	1656	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei η^2 -(C-C)	Pt/ZrO ₂	ACR
[38]	1654	1658	$\nu(\text{C}=\text{C})$ bei η^2 -(C-O)	Pt/TiO ₂	ACR
[993]	1655		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Lewis-Säure-Zent.	SnO ₂ ·PdO, SnO ₂ ·SiO ₂	ACR
[38]	1655		$\nu(\text{C}=\text{O})$ of η^2 -(C-C)	Pt/SiO ₂	ACR
[979]	1658	1660	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ACR:::Lewis-Zentren	MoO ₃ /TiO ₂ , TiO ₂	ACR
[43]	1659	1667	$\nu(\text{C}=\text{C})$ von adsorbiertem ACR	MgO/B ₂ O ₃ ; SiO ₂ /AlPO ₄	ACR
[990]	1660	1690	$\nu(\text{C}=\text{O})$ von koordiniertem ACR	MoO ₃ /SiO ₂ ; V-Mo/SiO ₂ , ...	ACR
[988]	1660		$\nu(\text{C}=\text{C})$	MoO ₃ /SiO ₂	ACR
[994]	1660		$\nu(\text{C}=\text{O})$ O-koordiniertes ACR	V-Mo-Si-O	ACR
[38]	1663		$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei η^2 -(C-C)	Na/Pt/SiO ₂	ACR
[630]	1664	1684	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pt(111), Ni(111), ...	ACR
[991]	1665		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Mo ⁿ⁺	V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ /SiO ₂	ACR
[987]	1665	1675	$\nu(\text{C}=\text{O})$	CoMoO ₄	ACR
[665]	1668	1697	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ag(111)	ACR (5 L)
[24]	1669		$\nu(\text{C}=\text{O})$ ACR:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂ , Co ₃ O ₄ /SiO ₂ [23]	ACR
[631]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pd(111)	ACR
[995]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von ACR	Cu/ZSM-5	Propen
[69]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Ag	Silberfilm	ACR
[665]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$	polykristallines Silber	ACR 0.05 L
[81]	1672	1681	$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Pt, flache Ads.	Pt(111)	ACR
[55]	1672		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von adsorbiertem ACR	Pt(111)	ACR
[665]	1672	1686	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Au(111)	ACR 1.5 L
[38]	1672		$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei η^2 -(C-C)	Pt/Y ₂ O ₃	ACR
[665]	1672		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ag(111)	ACR 0.25 L

[984]	1673		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Lewis-Säure-Zent.}$	MoPO/SiO_2	ACR
[665]	1674		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Ag}(111)$	ACR 1 L
[993]	1675	1680	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Lewis-Säure-Zent.}$	SnO_2	ACR
[996]	1675		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von ACR-Spezies	Rh-Al-MCM-41	Propen, O_2
[665]	1677		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Au}(111)$	ACR 0.3 L
[670]	1678		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{Al}^{3+}$	$\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$	ACR
[992]	1678	1682	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::(\text{kationische OHs})$	Schichtsilikat (Li^+ , Na^+ , ...)	ACR
[69]	1679		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Ag}^+$	(ab initio MO calc.)	ACR
[19]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HOSi (isoliert)}$	SiO_2	ACR
[667]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O})$ molekular ads. Spezies	Mn_3O_4	ACR
[989]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{V}^{n+}$	$\text{V}_2\text{O}_x/\text{SiO}_2$; V-Sb-O	ACR
[605]	1682	1690	$\nu(\text{C}=\text{O})$ von ACR	MgCr_2O_4	Allylalkohol
[665]	1684	1695	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Au}(111)$	ACR 200 L
[23]	1684		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HOSi (vicinal)}$	SiO_2	ACR
[665]	1684	1695	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Ag}(111)$	ACR 200 L
[38]	1685	1686	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Ti}^{n+}?$	Pt/TiO_2	ACR
[951]	1685		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Oberfläche}$	$\text{CoMoO}_4/\text{MgO}$	ACR
[987]	1685	1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$	CoMoO_4	ACR
[665]	1686	1699	$\nu(\text{C}=\text{O})$	polykristallines Gold	ACR..4.8 L
[979]	1688	1692	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{Lewis-Zentren}$	$\text{M/MoO}_3/\text{TiO}_2$, TiO_2	ACR
[665]	1689	1703	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Au}(111)$, annealed	ACR 200 L
[666]	1689		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{HOSi}$	SiO_2	ACR
[989]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{Sb}^{3+}$ oder $::\text{H}^+$	Sb_6O_{13} ; V-Sb-O	ACR
[992]	1690	1691	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::(\text{Oberflächen-OH})$	Schichtsilikat (Li^+ , Na^+ , ...)	ACR
[19]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HOSi (isoliert)}$	SiO_2	ACR
[988]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HO}$	$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	ACR
[991]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) ::\text{HO}$	$\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 9\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	ACR
[988]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HO}$	SiO_2	ACR
[990]	1690	1705	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{HO}$	SiO_2 , Bi-Mo/ SiO_2 , V-Mo/ SiO_2	ACR
[23]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \pi\text{-Komplex}(\text{C}=\text{C})$	Co/SiO_2	ACR, H_2
[665]	1691	1699	$\nu(\text{C}=\text{O})$	polykristallines Silber	ACR 8.0 L
[997]	1692		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{M}^{n+}$	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	ACR
[69]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Ag} + \text{C}=\text{C}::\text{Ag}$	Silberfilm	ACR
[998]	1693		ACR	Heteropolysäure	ACR
[985]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HOSi (isoliert)}$	Rh/SiO_2 , SiO_2	ACR
[23]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HOSi (isoliert)}$	SiO_2	ACR
[665]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O})$	polykristallines Silber	ACR 1.0 L
[997]	1695		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{M}^{n+}$	$\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	ACR
[23]	1698		$\nu(\text{C}=\text{O}) \pi\text{-Komplex}(\text{C}=\text{C})$	Co/SiO_2	ACR
[670]	1698		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{HO}$	$\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3	ACR
[24]	1698		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ACR}::\text{Co}^{n+}$	Co/SiO_2	ACR
[665]	1699		$\nu(\text{C}=\text{O})$	polykristallines Silber	ACR 4.0 L
[38]	1700	1706	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei $\eta^2\text{-(C-C)}$	Pt/ZrO_2	ACR
[993]	1700	1720	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{C}::\text{Lewis-Zent./} ::\text{HO}$	$\text{SnO}_2 \cdot \text{PdO}$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, SnO_2	ACR
[83]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{Pt}(111)$	ACR
[357]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von ACR, flache Ads.	$\text{Pt}(111)$	ACR
[989]	1705		$\nu(\text{C}=\text{O})$ schwache Ads. $::\text{HO}$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$; $\text{V}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	ACR
[988]	1710		$\nu(\text{C}=\text{O})$	CuO	ACR
[38]	1713	1718	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ACR, schwache Ads.	Na/Pt/SiO_2 , Pt/SiO_2	ACR
[666]	1725		$\nu(\text{C}=\text{O})$ ACR(polymer)	SiO_2	ACR
[19]	1730		$\nu(\text{C}=\text{O})$ physisorbiertes ACR	SiO_2	ACR

ACR Acrolein; L [Langmuir] * von...bis

10.2.1.6 Crotonaldehyd-Adsorption in der Literatur (Tabelle 31)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[999]	1536	1540	$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ C}=\text{C}::\text{Cu}^{1+}$	Cu/C	CA
[72]	1543	1548	$\text{di-}\sigma_{\text{CC}}$	Pt-TiO _x , Ni-TiO _x	CA
[1000]	1560		$\nu(\text{C}=\text{C}) \sigma_{\text{CC}}$	Pt/SiO ₂ , PtSn/SiO ₂	CA
[999]	1568		$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ C}=\text{C}::\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$	Cu/C	CA
[657]	1600	1606	$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ ads. CA}$	CeO ₂	Eal / CA
[999]	1602	1610	$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ C}=\text{C}::\text{Cu}^0$	Cu/C	CA
[223]	1602		$\nu(\text{C}=\text{C}) \pi$ -gebundene Spezies	Pt/CeO ₂ -SiO ₂ , Pt/Zn/CeO ₂ -SiO ₂	CA
[1001]	1606		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt/TiO ₂	CA
[999]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ CA}::\text{Cu}^{2+}$, schwach	Cu/C	CA
[72]	1630	1636	$\nu(\text{C}=\text{C}) \pi_{\text{CC}}$	Pt-TiO _x , Ni-TiO _x	CA
[636]	1636		$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ ads. CA}$	TiO ₂	CA
[992]	1639	1646	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Schichtsilikate (Li ⁺ , ...)	CA
[81]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt(111)	CA
[497]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von CA	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Eal
[72]	1641		$\nu(\text{C}=\text{C})$ schwach koordiniert	Pt/TiO ₂ , TiO ₂	CA
[496]	1642	1643	$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ ads. CA}$	SiO ₂	CA, Eal
[223]	1643		$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ C}=\text{O}::\text{Lewis-Säure-Zentren auf der Trägeroberfläche}$	Pt/CeO ₂ -SiO ₂ , Pt/Zn/CeO ₂ -SiO ₂	CA
[664]	1644		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von CA	SrTiO ₃	Eal
[1000]	1651		$\nu(\text{C}=\text{O}) \sigma_{\text{CO}}$, stark koordiniert	PtSn/SiO ₂	CA
[228]	1653		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Lewis-Säure-Zentr.}$	Ir/TiO ₂	CA
[487]	1655		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Ti}^{n+} / \text{C}=\text{O}::\text{Cu}^{m+}$	Cu/TiO ₂	CA
[72]	1660		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ di-}\sigma_{\text{CO}}$ mode	Pt-TiO _x , Ni-TiO _x	CA
[992]	1661	1671	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::(\text{kationische OHs})$	Schichtsilikate (Li ⁺ , ...)	CA
[657]	1662		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ads. CA}$	Pd/CeO ₂ , CeO ₂	Eal / CA
[1002]	1663		vermutl. Aldolreaktionen (->CA?)	SiO ₂	Eal
[664]	1667		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von CA	SrTiO ₃	Eal
[223]	1668		$\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ C}=\text{O}::\text{Lewis-Säure-Zentren auf der Trägeroberfläche}$	Pt/CeO ₂ -SiO ₂ , Pt/Zn/CeO ₂ -SiO ₂	CA
[133]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$	PtSn/SiO ₂	CA, H ₂
[223]	1678		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::$, schwächere Adsorption, vermutl. $\text{C}=\text{O}::\text{HO}$	Pt/CeO ₂ -SiO ₂ , Pt/Zn/CeO ₂ -SiO ₂	CA
[81]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pt(111)	CA
[1000]	1680		$\nu(\text{C}=\text{O}) \pi_{\text{CO}}$, schwach koordiniert	Pt/SiO ₂	CA
[73]	1683		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pt/Ga ₂ O ₃	CA
[636]	1686		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ads. CA}$	TiO ₂	CA
[498]	1688		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ CA}$	SiO ₂	Eal
[496]	1688	1689	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ ads. CA}$	SiO ₂	CA, Eal
[133]	1689		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pt/SiO ₂	CA, H ₂
[992]	1689	1690	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::(\text{Oberflächen-OHs})$	Schichtsilikate (Li ⁺ , ...)	CA
[228]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{HO}$	Ir/TiO ₂	CA
[497]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von CA	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Eal
[113]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pt/SiO ₂	CA
[1000]	1690		$\nu(\text{C}=\text{O}) \pi_{\text{CO}}$, schwach koordiniert	PtSn/SiO ₂	CA
[72]	1693		$\nu(\text{C}=\text{O}) \pi_{\text{CO}}$, schwach koordiniert	Pt-TiO _x , Ni-TiO _x , TiO ₂	CA
[999]	1701		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ C}=\text{O}::\text{Cu}$ (schwach ads.)	Cu/C	CA
[213]	1720		$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ CA}::\text{Silanolgruppen}$	Pt/SiO ₂	CA

CA: Crotonaldehyd

Eal: Ethanal

* von...bis

10.2.2 Wechselwirkung mit Produkten und verwandten Substanzen

10.2.2.1 Allylkohol-Adsorption in der Literatur (Tabelle 32)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[883]	1600		$\nu(\text{C}=\text{C})?$	H-ZSM-5	Allylkohol
[631]	1610		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pd(111)	Allylkohol
[642]	1615	1645	$\nu(\text{C}=\text{C})$	CaCl ₂	Allylkohol
[1003]	1630		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Diamant C(100)	Allylkohol
[630]	1637		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Pt-Ni-Pt(111)	Allylkohol
[593]	1638	1643	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Allyloxy-Spezies	MgFe ₂ O ₄ , MgO, γ -Al ₂ O ₃	Allylkohol
[1004]	1638		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von SiOCH ₂ CH=CH ₂		
[605]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ einer Allylkoholat-Spezies	MgCr ₂ O ₄	Allylkohol
[673]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Allylkoholat (vermutlich)	V-Sb-Oxid	Propen
[1005]	1643		$\nu(\text{C}=\text{C})$ of SiOCH ₂ CH=CH ₂		
[966]	1645		$\nu(\text{C}=\text{C})$	RhCl(C ₃ H ₅ OH) ₂	
[930]	1645		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Allylkoholat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	Allylkohol
[673]	1645		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Allylkoholat	V-Sb-Oxid	Allylkohol
[24]	1648		$\nu(\text{C}=\text{C})$ Alloxy-Spezies:::SiO ₂ / Alloxy-Spezies:::Co	Co/SiO ₂	Allylkohol+H ₂
[984]	1649		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Allylkoholat	MoPO/SiO ₂	Allylkohol, Propen
[1006]	1653		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Mo(110)	Allylkohol
[644]	1657	1658	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Si(111)-7x7	Allylkohol
[627]	1675		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Rh(111)	Allylkohol

* von...bis

10.2.2.2 Propanal-Adsorption in der Literatur (Tabelle 33)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1007]	1550	1555	(vermutlich) Propionyl-Spezies	Ru ₃ Co ₃ /SiO ₂	Propanal / -ol
[984]	1635		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Lewis-Säure Zentr.	MoPO/SiO ₂	Propanal
[984]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Lewis-Säure Zentr.	MoPO/SiO ₂	Propanal
[1008]	1670		$\nu(\text{C}=\text{O})$ η^1 -adsorbierte Spezies	Rh/SiO ₂ , Sn/SiO ₂ , RhSn/SiO ₂	Propanal
[23]	1673		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂	Allylkohol
[1009]	1678		(vermutlich) Acyl-Spezies	S-Ni/SiO ₂	Ethen, CO, H ₂
[23]	1679		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂	Propanal
[24]	1679		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Co ⁿ⁺	Co/SiO ₂	Propanal
[483]	1690	1699	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Acyl-Spezies	CoIr/SiO ₂	Ethen, CO, H ₂
[667]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$ molekulare Adsorption	Mn ₃ O ₄	Propanal
[652]	1700		$\nu(\text{C}=\text{O})$ η^1 -EtCHO	Rh(111)	Propanal
[984]	1710		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::Lewis-Säure Zentr.	MoPO/SiO ₂	Propanal
[605]	1710	1721	$\nu(\text{C}=\text{O})$	MgCr ₂ O ₄	Propanal
[650]	1710		$\nu(\text{C}=\text{O})$ η^1 -EtCHO	Pd(111)	Propanal
[23]	1712		$\nu(\text{C}=\text{O})$ C=O:::HO (2 H-Brücken)	Co/SiO ₂	Propanal
[1008]	1720		$\nu(\text{C}=\text{O})$ schwach adsorbiert, parallel zur Oberfläche	Rh/SiO ₂ , Sn/SiO ₂ , RhSn/SiO ₂	Propanal

[1007]	1720		$\nu(\text{C=O})$	Ru_6/SiO_2	Propanal
[500]	1720		$\nu(\text{C=O})$ von Propanal	SiO_2	Propanal
[23]	1723		$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::\text{HO}$ (1 H-Brücke)	Co/SiO_2	Propanal
[499]	1724		$\nu(\text{C=O})$	SiO_2	Propanal
[483]	1727		$\nu(\text{C=O})$ von Propanal	CoIr/SiO_2	Propanal; Ethen, CO , H_2
[1009]	1728		$\nu(\text{C=O})$ adsorbiertes Propanal	S-Ni/SiO_2	Ethen, CO , H_2

H-Brücke Wasserstoffbrückenbindung * von...bis

10.2.2.3 Butanal-Adsorption in der Literatur (Tabelle 34)

Ref.	* cm^{-1}	* cm^{-1}	assignment	material	substrate
[487]	1630		$\text{C=O}::\text{Lewis-Säure Zentren } (\text{Ti}^{\text{n+}}/\text{Cu}^{\text{n+}})$	Cu/TiO_2	Butanal+ CO
[487]	1678		$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::\text{Cu}^{\text{I}}$	Cu/TiO_2	Butanal+ CO
[658]	1701	1722	$\nu(\text{C=O})$ von Butanal	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CsNa-Y , CsNa-X , KNaX , CsAc/MCM-41	Butanal
[1010]	1701	1704	$\nu(\text{C=O})$ von Butanal	CsOH/CsNa-Y , CsNa-X , CsNa-Y	Butanal
[999]	1744	1745	$\nu(\text{C=O})$ von Butanal	Cu/C	Butanal

* von...bis

10.2.2.4 Ethanal-Adsorption in der Literatur (Tabelle 35)

Ref.	* cm^{-1}	* cm^{-1}	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[663]	1670		$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	$\text{Ag}(111)$	Ethanal
[671]	1675		$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Ethen
[671]	1682		$\nu(\text{C=O})$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Ethanal
[633]	1691		$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	TiO_2	Ethanal
[636]	1703	1725	$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	TiO_2	Ethanal
[1011]	1704	1711	$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	Pd/CeO_2	ethanol
[497]	1705		$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::\text{HO}$	SiO_2	Ethanal
[637]	1705	1706	$\nu(\text{C=O})$	UO_2 , $\beta\text{-UO}_3$	Ethanal
[671]	1705		$\nu(\text{C=O})$ schwach beeinflusst	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Ethanal
[664]	1707		$\nu(\text{C=O})$	SrTiO_3	Ethanal
[605]	1708	1711	$\nu(\text{C=O})$	MgCr_2O_4	Ethanal
[496]	1710		$\nu(\text{C=O})$	Ni/SiO_2	Ethanal
[1012]	1710		$\nu(\text{C=O})$ physisorbiert	Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cl}$	Ethanal
[992]	1710	1716	$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::(\text{kationische OHs})$	Schichtsilikate (Li^+ , ...)	Ethanal
[1002]	1711		$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	SiO_2	Ethanal
[657]	1712	1720	$\nu(\text{C=O})$ molekular adsorbiert	Pd/CeO_2 , Co/CeO_2 , PdCo/CeO_2	Ethanal
[664]	1718		$\nu(\text{C=O})$	TiO_2 (Anatas)	Ethanal
[1013]	1718	1723	$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	TiO_2	Ethanol, $h\nu$
[992]	1721	1724	$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::(\text{Oberflächen-OHs})$	Schichtsilikate (Li^+ , ...)	Ethanal
[498]	1722		$\nu(\text{C=O})$	SiO_2	Ethanal
[496]	1724		$\nu(\text{C=O})$ von ads. Ethanal	SiO_2	Ethanal
[986]	1728		$\nu(\text{C=O})$ $\text{C=O}::\text{HO}$	SiO_2	Ethanal

* von...bis

10.2.3 Enolat-Spezies in der Literatur (Tabelle 36)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1014]	1348	1374	MA-Anion		MA-Anion
[930]	1374		$\nu_s(-O-C=C/O=C-C-)$ anionisches System		Natriumsalz von MA
[1015]	1376		$\nu_s(-O-C=C/O=C-C-)$ Enolat-Spezies	Cu/MFI	Propan
[930]	1380		$\nu_s(-O-C=C/O=C-C-)$ von Aceton-Enolat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	Aceton
[979]	1380		$\nu_s(-O-C=C/O=C-C-)$ von Aceton-Enolat	TiO ₂	Aceton
[674]	1387		Aceton-Enolat	Al ₂ O ₃	Aceton
[610]	1430		Aceton-Enolat	MgO	Aceton
[606]	1445		$\nu(C\cdots C)$ im Enolat	Sn/Mo-Oxid	Aceton
[1015]	1454		$\delta(CH_3)$ Enolatspezies	Cu/MFI	Propan
[1016]	1500	1556	$\nu(C\cdots C)$, $\nu(C\cdots O)$	Co(II)-Komplexe mit verbrück. bident. β -Diketon	
[978]	1510	1560	Enolat-Komplex	MgO, NiO	Aceton
[1017]	1515	1570	$\nu(C=O)$	Interne Komplexverb. von β -Diketonen mit Metallen	
[1017]	1515		(vermutlich) Enolat- Komplex von Aceton	NiO	Aceton
[1018]	1520	1580	Keto-Enolate	Ge(acac)X (X=acac, Cl, I)	
[610]	1526	1560	Enolat		K-pin-Enolat
[1019]	1526	1565	$\nu(C=C)$ Enolatform	(CH ₃) ₃ CC(OK)=CH ₂	
[670]	1530		Enol od. verwandt	Al ₂ O ₃	Aceton
[1020]	1540		Aceton-Enolat	Hämatit	Isopropanol
[1021]	1540	1550	Aceton-Enolat	Al ₂ O ₃	Aceton
[976]	1540		$\nu(C-C-O)$ Aceton- enolat	Fe ₂ O ₃	Aceton
[610]	1540	1586	Enolat		Li-pin-Enolat
[610]	1542	1572	Enolat		Li-Aceton-Enolat
[1015]	1545		$\nu_{as}(-O-C=C/O=C-C-)$ Enolat-Spezies	Cu/MFI	Propan
[610]	1545		Aceton-Enolat	MgO	Aceton
[1022]	1545		Aceton-Enolat	Ni(111)	Aceton
[1023]	1550	1575	Natrium-Enolate	PhCH ₂ COCH ₃ ; NaH	
[1024]	1550		Enolat	Cobaltacyclopentanon; LDA	
[1022]	1554	1565	Aceton-Enolat	[Pd(μ (C,O)-Aceton enolate)X] _n (X = Cl or I)	
[1025]	1554	1566	Aceton-Enolat	μ -Acetonyl-Pd-Komplexe	
[610]	1555	1598	Enolat		Na-pin-Enolat
[1019]	1555	1589	$\nu(C=C)$ Enolatform	(CH ₃) ₃ CC(ONa)=CH ₂	
[1019]	1557	1599	$\nu(C=C)$ Enolatform	(CH ₃) ₃ CC(OLi)=CH ₂	
[1022]	1558		Aceton-Enolat	NiO	Aceton
[511]	1560		(vermutlich) Aceton- Enolat	Ag(110)	Aceton
[1026]	1560	1565	Enolat-Intermediat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	BD, MAH, Furan
[1027]	1560	1585	Enolat-Spezies	Lithium dimethylcuprat	1-Phenyl-3,4- pentadien-2-on
[1028]	1560	1615	Enol-Verbindungen	V ₂ O ₅ -TiO ₂	1-Buten
[1023]	1560	1585	Lithium-Enolate	PhCH=C(CH ₃)-OR; CH ₃ Li	
[1029]	1561	1586	η^1 -O-gebundene Rhodium-Enolate	trans-(Et ₃ P) ₂ (t-BuNC) Rh- (OC(Ph)=CH ₂)	

[1014]	1563	1582	MA-Anion		MA-Anion
[606]	1565		$\nu(\text{C} \cdots \text{O})$ im Enolat	Sn/Mo-Oxid	Aceton
[930]	1565		$\nu_{\text{as}}(-\text{O}-\text{C}=\text{C}/\text{O}=\text{C}-\text{C}-)$ Aceton-Enolat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Aceton
[979]	1570		$\nu_{\text{as}}(-\text{O}-\text{C}=\text{C}/\text{O}=\text{C}-\text{C}-)$ Enolat-Species	TiO_2	Aceton
[667]	1570		$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}-\text{O})$ von Propanal-Enolat	Mn_3O_4	Propanal
[1030]	1579		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Aceton- Enolat	Ru-hydrido-enolato-Komplex	
[1031]	1580		Kalium-Enolate	t-BuC(OK)=CHCH_3	
[930]	1582		$\nu_{\text{as}}(-\text{O}-\text{C}=\text{C}/\text{O}=\text{C}-\text{C}-)$ anionisches System		Natriumsalz von MA
[984]	1592		$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$ Propanal- Enolat-Anion	MoPO/SiO_2	Propanal
[610]	1596		Aceton-Enolat	Al_2O_3	Aceton
[1032]	1596		$\nu(\text{C}=\text{O})$	Pd-dienolato-Komplex	

* von...bis
 pin Pinakolon BD Butadien
 MA Malonaldehyd MAH Malonsäureanhydrid

10.2.4 Carboxylat-Spezies in der Literatur

10.2.4.1 Formiat-Spezies in der Literatur (Tabelle 37)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[189]	1320		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	Al_2O_3	FA
[890]	1339		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	Ag/SiO_2	FA
[1033]	1340	1385	$\nu_s(\text{COO})$ vom Formiat-Ion	MgO , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , NiO , ZnO	FA
[1034]	1350	1380	$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3	adsorbierte Formiat-Ionen
[1035]	1351		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat		$\text{HCOONa}(\text{aq.sol})$
[1036]	1352	1358	$\nu_s(\text{COO})$ Formiat (bident.)	Cu/SiO_2	FA
[1037]	1355	1365	$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	FA, MAL
[1038]	1358		$\nu_s(\text{COO})$ Formiat (bident.)	Cu/SiO_2	FA
[605]	1360		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	MgCr_2O_4	FA
[1039]	1360	1370	$\nu_s(\text{COO})$ Formiat (bident.)	Cu/ZnO , $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	MOL, MAL, FA
[189]	1360		$\nu_s(\text{COO})$ Formiat (verbrück.)	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	FA
[932]	1362		$\nu_s(\text{COO})$	$\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$	Formiat
[993]	1366		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat		HCOONa
[1035]	1366		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat		HCOONa
[1040]	1369		$\nu_s(\text{COO})$ vom Formiat-Ion	ZnO	FA
[671]	1370		$\nu_s(\text{COO})$ von Formiat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	FA
[1041]	1370		$\nu_s(\text{COO})$ Formiat (bident.)	TiO_2	MAL, FA
[670]	1373		Formiat-Anionen	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	FA
[1034]	1375	1395	$\delta(\text{CH})$ von Formiat	Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3	adsorbierte Formiat-Ionen
[1037]	1375	1385	$\delta(\text{CH})$ von Formiat	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	FA, MAL
[1033]	1376	1407	$\delta(\text{CH})$ vom Formiat-Ion	MgO , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , NiO , ZnO	FA
[993]	1377		$\delta(\text{CH})$ in-plane von Formiat		HCOONa
[1035]	1377		$\delta(\text{CH})$ in-plane von Formiat		HCOONa
[890]	1378		$\delta(\text{CH})$ von Formiat	Ag/SiO_2	FA
[1039]	1378	1382	$\delta(\text{CH})$ von Formiat (bident.)	Cu/ZnO , $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	MOL, MAL, FA
[671]	1378		$\delta(\text{CH})$ von Formiat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	FA
[1040]	1379		$\delta(\text{CH})$ in-plane von Formiat	ZnO	FA
[1035]	1383		$\delta(\text{CH})$ in-plane von Formiat		$\text{HCOONa}(\text{aq.sol})$
[605]	1390		$\delta(\text{CH})$ von Formiat	MgCr_2O_4	FA
[670]	1395		Formiat-Anionen	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	FA
[1042]	1540	1570	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	calc. Ag-Katalysator	FA
[1038]	1550	1558	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (bident.)	Cu/SiO_2	FA
[1037]	1550	1570	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	FA, MAL
[1041]	1550		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (bident.)	TiO_2	MAL, FA
[1033]	1550	1602	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat ion	MgO , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , NiO , ZnO	FA
[1036]	1556		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (bident.)	Cu/SiO_2	FA
[671]	1560		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	FA

[1034]	1560	1595	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3	adsorbierte Formiat-Ionen
[932]	1560	1580	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$	Formiat
[890]	1564	1585	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	Ag/SiO_2	FA
[1035]	1567		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat		HCOONa
[993]	1567		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat		HCOONa
[1039]	1570	1580	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat (bident.)	Cu/ZnO , $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$	MOL, MAL, FA
[189]	1571		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (verbrück.)	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$	FA
[1040]	1572		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ vom Formiat-Ion	ZnO	FA
[1038]	1578	1583	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (unident.)	Cu/SiO_2 (oxidiert)	FA
[1036]	1579		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Formiat (unident.)	Cu/SiO_2 (oxidiert)	FA
[1042]	1585		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat (Subsurface-Sauerstoff...)	calc. Ag-Katalysator	FA
[670]	1585		Formiat-Anionen	$\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$	FA
[1035]	1585		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		HCOONa(aq.sol)
[605]	1602		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	MgCr_2O_4	FA
[189]	1632		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Formiat	Al_2O_3	FA

* von...bis
FA Ameisensäure
MAL Methanal
MOL Methanol

10.2.4.2 Acetat-Spezies in der Literatur (Tabelle 38)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1011]	1304		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	CeO_2	Essigsäure
[657]	1325	1340	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	Pd(Co)/CeO_2 , Rh/CeO_2	Essigsäure
[189]	1331		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ Acetat (verbrück.)	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3	Essigsäure
[672]	1340		$\delta(\text{CH}_3)$ von Acetat	CuO_x	Essigsäure
[664]	1340		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	SrTiO_3	Essigsäure
[1011]	1340		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ von Acetat		Natriumacetat
[637]	1343		$\delta(\text{CH}_3)$ von Acetat	UO_2	Essigsäure
[1043]	1344		$\delta(\text{CH}_3)$		Natriumacetat(sol)
[1011]	1344		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ von Acetat		Kaliumacetat
[1044]	1346		$\rho(\text{CH}_2)$		Natriumacetat
[605]	1350		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	MgCr_2O_4	Essigsäure
[1045]	1380		$\delta(\text{CH}_3)$ Acetat (unident.)	SiO_2	Essigsäure, H_2
[1002]	1381		$\delta(\text{CH}_3)$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure
[1046]	1381		$\delta(\text{C-H})$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure
[664]	1391		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ von Acetat	SrTiO_3	Essigsäure
[657]	1400		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ von Acetat	Pd/CeO_2	Essigsäure
[1044]	1411		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$		Natriumacetat
[1011]	1413		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ von Acetat		Kaliumacetat
[1043]	1413		$\nu(\text{C-O})$		Natriumacetat(sol)
[1011]	1414		$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ von Acetat		Natriumacetat
[1043]	1414		$\nu(\text{C-O})$		Natriumacetat(s)
[671]	1418	1442	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ / $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ Acetat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Essigsäure
[657]	1425	1428	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ von Acetat	Rh/CeO_2 , PdCo/CeO_2	Essigsäure

[1011]	1426		$\nu_s(\text{COO})$ von Acetat	CeO_2	Essigsäure
[1043]	1429		$\delta(\text{CH}_3)$		Natriumacetat(sol)
[1011]	1429		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		Kaliumacetat
[1043]	1430	1443	$\delta(\text{CH}_3)$		Natriumacetat(s)
[1046]	1433		$\delta(\text{C-H})$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure
[672]	1433		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	CuO_x	Essigsäure
[1002]	1434		$\delta(\text{CH}_3)$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure
[1047]	1434		$\nu(\text{C-O})$ von Acetat		$\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als KBr-Pressling
[637]	1435		$\nu_s(\text{COO})$ von Acetat	UO_2	Essigsäure
[605]	1435		$\nu_s(\text{COO})$ von Acetat	MgCr_2O_4	Essigsäure
[673]	1435		$\nu_s(\text{COO})$ von Acetat	V-Sb-Oxid	Essigsäure
[1045]	1436		$\nu(\text{C-O})$ Acetat (bident.)	SiO_2	Essigsäure, H_2
[1011]	1437		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	CeO_2	Essigsäure
[932]	1437		$\nu_s(\text{COO})$	$\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$	Acetat
[976]	1440		$\nu_s(\text{COO})$ von Acetat-Ionen	Fe_2O_3	Essigsäure
[1011]	1443		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		Natriumacetat
[657]	1451	1456	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	$\text{Pd}(\text{Co})/\text{CeO}_2$	Essigsäure
[1043]	1456		$\delta(\text{CH}_3)$		Natriumacetat(sol)
[1011]	1456		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		Kaliumacetat
[664]	1458		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ von Acetat	SrTiO_3	Essigsäure
[668]	1460		Säure-Ionen auf TiO_2	Rutil	Essigsäure
[189]	1461		$\nu_s(\text{COO})$ Acetat (verbrück.)	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3	Essigsäure
[1011]	1498		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		Natriumacetat
[671]	1500	1530	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	Essigsäure
[673]	1520		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	V-Sb-Oxid	Essigsäure
[637]	1536		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	UO_2	Essigsäure
[976]	1540		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat-Ionen	Fe_2O_3	Essigsäure
[657]	1540	1560	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	$\text{Pd}(\text{Co})/\text{CeO}_2$ Rh/CeO_2	Essigsäure
[668]	1545		Säure-Ionen auf TiO_2	Rutil	Essigsäure
[1044]	1548		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		Natriumacetat
[1011]	1556		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat		Kaliumacetat
[1043]	1556		$\nu(\text{C-O})$		Natriumacetat(sol)
[605]	1560		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	MgCr_2O_4	Essigsäure
[932]	1560		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$	Acetat
[1045]	1560		$\nu(\text{C=O})$ Acetat (bident.)	SiO_2	Essigsäure, H_2
[664]	1560		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	SrTiO_3	Essigsäure
[1047]	1564		$\nu(\text{C=O})$ von Acetat		$\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als KBr-Pressling
[672]	1570		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	CuO_x	Essigsäure
[1043]	1578		$\nu(\text{C-O})$		Natriumacetat(s)
[1011]	1578		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat		Natriumacetat
[1011]	1580		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acetat	CeO_2	Essigsäure
[189]	1587		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Acetat (verbrück.)	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3	Essigsäure
[1045]	1740		$\nu(\text{C=O})$ Acetat (unident.)	SiO_2	Essigsäure, H_2
[1046]	1740	1760	$\nu(\text{C=O})$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure
[1002]	1740		$\nu(\text{C=O})$ von Silylacetat	SiO_2	Essigsäure

* von...bis

10.2.4.3 Propanoat-Spezies in der Literatur (Tabelle 39)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1048]	1369	1376	$\delta_s(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[1049]	1369	1376	$\delta_s(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[1048]	1371		$\delta_s(\text{CH}_3)$		Bariumpropanoat
[1048]	1377		$\delta_s(\text{CH}_3)$		Nickelpropanoat
[932]	1379		$\delta_s(\text{CH}_3)$	Co ₃ O _{4+x}	Propanoat
[673]	1380		$\delta_s(\text{CH}_3)$ von Propanoat	V-Sb-Oxid	Propansäure
[605]	1380		$\delta_s(\text{CH}_3)$ von Propanoat	MgCr ₂ O ₄	Propansäure
[667]	1380		$\delta_s(\text{CH}_3)$ von Propanoat	Mn ₃ O ₄	Propan-1-ol
[23]	1382		$\delta_s(\text{CH}_3)$ Propanoat:::Co	Co/SiO ₂	Propan-1-ol, (Acrolein, H ₂)
[1049]	1417	1429	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{COO})$		Natriumpropanoat
[1048]	1419		$\nu_s(\text{COO})$		Bariumpropanoat
[1048]	1421		$\nu_s(\text{COO})$		Nickelpropanoat
[605]	1425		$\nu_s(\text{COO})$ von Propanoat	MgCr ₂ O ₄	Propansäure
[1048]	1428	1430	$\nu_s(\text{COO})$		Natriumpropanoat
[667]	1430		$\nu_s(\text{COO})$ von Propanoat	Mn ₃ O ₄	Propan-1-ol
[932]	1430		$\nu_s(\text{COO})$	Co ₃ O _{4+x}	Propanoat
[23]	1432		$\nu_s(\text{COO})$ Propanoat:::Co	Co/SiO ₂	Propan-1-ol
[673]	1434		$\nu_s(\text{COO})$ von Propanoat	V-Sb-Oxid	Propansäure
[1049]	1442		$\delta(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[23]	1443		Propanoat	Co/SiO ₂	Acrolein, (H ₂)
[1048]	1443	1444	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[1049]	1461		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[1048]	1464		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		Natriumpropanoat
[1048]	1464		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		Bariumpropanoat
[1048]	1467		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		Nickelpropanoat
[23]	1468		Propanoat	Co/SiO ₂	Acrolein, H ₂
[932]	1469		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	Co ₃ O _{4+x}	Propanoat
[673]	1470		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ von Propanoat	V-Sb-Oxid	Propansäure
[667]	1470		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ von Propanoat	Mn ₃ O ₄	Propan-1-ol
[605]	1471		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ von Propanoat	MgCr ₂ O ₄	Propansäure
[1049]	1471		$\delta(\text{CH}_2)$		Natriumpropanoat
[673]	1505		$\nu_{as}(\text{COO})$ von Propanoat	V-Sb-Oxid	Propansäure
[1048]	1542		$\nu_{as}(\text{COO})$		Bariumpropanoat
[667]	1550		$\nu_{as}(\text{COO})$ von Propanoat	Mn ₃ O ₄	Propan-1-ol
[1048]	1560	1565	$\nu_{as}(\text{COO})$		Natriumpropanoat
[605]	1560		$\nu_{as}(\text{COO})$ von Propanoat	MgCr ₂ O ₄	Propansäure
[932]	1560		$\nu_{as}(\text{COO})$	Co ₃ O _{4+x}	Propanoat
[1049]	1563		$\nu_{as}(\text{COO})$		Natriumpropanoat
[23]	1565		$\nu_{as}(\text{COO})$ Propanoat:::Co	Co/SiO ₂	Propan-1-ol
[1048]	1569		$\nu_{as}(\text{COO})$		Nickelpropanoat

* von...bis

10.2.4.4 Acrylat-Spezies in der Literatur (Tabelle 40)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[930]	1275		$\nu(\text{C-C})$ von Acrylat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	AA
[997]	1275		Oberflächen-Acrylat	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x	AA
[997]	1276		Oberflächen-Acrylat	Cs ₂ H ₂ [PVMo ₁₁ O ₄₀]	AA
[204]	1280		$\nu(\text{C-C})$ von Acrylat	CuO, MgO	AA
[204]	1285		$\nu(\text{C-C})$		Natriumacrylat
[1044]	1361		$\rho(\text{CH}_2)$		Natriumacrylat
[204]	1368		$\delta(\text{CH})$		Natriumacrylat
[932]	1370		$\delta(\text{CH})$	Co ₃ O _{4+x}	Acrylat
[990]	1370		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V-Mo-SiO ₂ , MgO, Co-Mo/MgO,...	ACR
[605]	1370		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	MgCr ₂ O ₄	Ay
[204]	1370		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V-Mo-O, MoO ₃ /SiO ₂ , CuO, MgO	AA
[997]	1372		Oberflächen-Acrylat	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x	AA
[23]	1372		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[997]	1373		Oberflächen-Acrylat	Cs ₂ H ₂ [PVMo ₁₁ O ₄₀]	AA
[673]	1375		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V-Sb-Oxid	Ay
[930]	1375		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	AA
[673]	1376		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V-Sb-Oxid	AA
[670]	1378		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	Rh/Al ₂ O ₃	ACR
[989]	1380		$\delta(\text{CH})$ von Acrylat	V ₂ O _x /SiO ₂	AA
[204]	1420		$\delta(\text{CH})$ von Silylacrylat	SiO ₂	AA
[990]	1420	1460	$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	V-Mo-SiO ₂ , MgO, Co-Mo/MgO,...	ACR
[993]	1425	1435	$\nu_s(\text{COO})$ Acrylat	SnO ₂ ·PdO; SnO ₂ ; SnO ₂ ·SiO ₂	ACR, AA
[1044]	1427		$\nu_s(\text{COO})$		Natriumacrylat
[204]	1430	1460	$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	V-Mo-O, MoO ₃ /SiO ₂ , CuO, MgO	AA
[204]	1430	1450	$\nu_s(\text{COO})$		Natriumacrylat
[667]	1435	1480	$\nu_s(\text{COO})$ Acrylat	Mn ₃ O ₄	Ay
[673]	1436	1437	$\nu_s(\text{COO})$ / $\delta(\text{CH}_2)$ scissor von Acrylat	V-Sb-Oxid	AA, iPrOH, Ay
[605]	1440		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	MgCr ₂ O ₄	Ay
[989]	1440	1450	$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	V ₂ O _x /SiO ₂ ; V-Sb-O	AA
[932]	1440		$\nu_s(\text{COO})$	Co ₃ O _{4+x}	Acrylat
[930]	1440		$\nu_s(\text{COO})$ / $\delta(\text{CH}_2)$ scissor von Acrylat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	AA
[24]	1441		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	Ay
[997]	1442		surface Acrylat	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x	AA
[23]	1443		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[951]	1445		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	CoMoO ₄ /MgO	ACR
[994]	1445		$\nu_s(\text{COO})$ Acrylat	V-Mo-Si-O	ACR, AA
[997]	1445		Oberflächen-Acrylat	Cs ₂ H ₂ [PVMo ₁₁ O ₄₀]	AA
[24]	1448		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[1050]	1450		$\nu_s(\text{COO})$		Natriumacrylat
[670]	1456		$\nu_s(\text{COO})$ von Acrylat	Rh/Al ₂ O ₃	ACR
[673]	1494		$\nu_{as}(\text{COO})$ von Acrylat	V-Sb-Oxid	AA
[930]	1495		$\nu_{as}(\text{COO})$ von Acrylat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	AA
[989]	1500	1550	$\nu_{as}(\text{COO})$ von Acrylat	V ₂ O _x /SiO ₂ ; V-Sb-O	AA

[605]	1500		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	MgCr_2O_4	Ay
[990]	1520	1560	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	V-Mo-SiO ₂ , MgO, Co-Mo/MgO,...	ACR
[920]	1520		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Ag(I)-Acrylat	Silberspiegel	ACR
[994]	1520		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Acrylat	V-Mo-Si-O	ACR, AA
[204]	1525	1540	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	V-Mo-O, MoO ₃ /SiO ₂	AA
[673]	1530		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	V-Sb-Oxid	Ay
[932]	1535	1560	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	Co ₃ O _{4+x}	Acrylat
[1050]	1540	1570	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		Natriumacrylat
[204]	1540	1580	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		Natriumacrylat
[1044]	1541		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		Natriumacrylat
[997]	1542		Oberflächen-Acrylat	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x	AA
[667]	1550		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Acrylat	Mn ₃ O ₄	Ay
[24]	1553		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	Ay
[23]	1556		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[997]	1558	1589	Oberflächen-Acrylat	Cs ₂ H ₂ [PVMo ₁₁ O ₄₀]	AA
[24]	1559		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[670]	1567		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	Rh/Al ₂ O ₃	ACR
[667]	1570		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ Acrylat	Mn ₃ O ₄	ACR
[204]	1580		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	CuO, MgO	AA
[951]	1590		$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ von Acrylat	CoMoO ₄ /MgO	ACR
[993]	1630	1635	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Acrylat	SnO ₂ ·PdO; SnO ₂ ; SnO ₂ ·SiO ₂	AA, ACR
[930]	1635		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	V ₂ O ₅ -TiO ₂	AA
[673]	1636		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	V-Sb-Oxid	AA, Ay
[667]	1637		$\nu(\text{C}=\text{C})$ Acrylat	Mn ₃ O ₄	Ay
[997]	1638		Oberflächen-Acrylat	Mo ₉ V ₃ W _{1,2} O _x	AA
[1050]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$		Natriumacrylat
[204]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$		Natriumacrylat
[994]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ Acrylat	V-Mo-Si-O	AA, ACR
[932]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$	Co ₃ O _{4+x}	Acrylat
[990]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	V-Mo-SiO ₂ , MgO, Co-Mo/MgO,...	ACR
[605]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	MgCr ₂ O ₄	Ay
[204]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	V-Mo-O, MoO ₃ /SiO ₂ , CuO, MgO	AA
[989]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	V ₂ O _x /SiO ₂ ; V-Sb-O	AA
[23]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	ACR
[204]	1640		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Silylacrylat	SiO ₂	AA
[24]	1642		$\nu(\text{C}=\text{C})$ von Acrylat	Co/SiO ₂	Ay
[997]	1651		Oberflächen-Acrylat	Cs ₂ H ₂ [PVMo ₁₁ O ₄₀]	AA
[204]	1730		$\nu(\text{C}=\text{O})$ von Silylacrylat	SiO ₂	AA

* von...bis
ACR Acrolein
AA Acrylsäure
Ay Allylalkohol
iPrOH Isopropanol

10.2.4.5 Butanoat-Spezies in der Literatur (Tabelle 41)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1051]	1380		$\delta(\text{CH})$	Al ₂ O ₃	Butanol
[658]	1388		$\nu_s(\text{COO})$ vom Carboxylat	CsNaX	Buttersäure
[487]	1415		Butanoat-Anionen	Cu/TiO ₂	Butanal+CO
[1051]	1455	1463	$\nu_s(\text{COO})$	Al ₂ O ₃	Butanol
[487]	1532		Butanoat-Anionen	Cu/TiO ₂	Butanal+CO
[1051]	1555	1567	$\nu_{as}(\text{COO})$	Al ₂ O ₃	Butanol
[658]	1556		$\nu_{as}(\text{COO})$ vom Carboxylat	CsAc/MCM-41	Buttersäure
[658]	1565	1567	$\nu_{as}(\text{COO})$ vom Carboxylat	CsOH/ γ -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃	Buttersäure
[658]	1580		$\nu_{as}(\text{COO})$ vom Carboxylat	CsNaX	Buttersäure
[1010]	1580		$\nu_{as}(\text{COO})$ vom Carboxylat	CsNaX	Butanal

* von...bis

10.2.5 OH-Gruppen in Wechselwirkung in der Literatur (Tabelle 42)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator	Substrat
[1052] [1053]	3000	4000	$\nu(\text{OH})$ Wasserstoffbrückenbindungen von Oberflächen-Hydroxylgruppen / ads. Wasser	SiO ₂	(Wasser)
[1054]	3200	3600	$\nu(\text{OH})$ assoziierte Silanol-Gr.	Silicagel	
[498]	3336	3360	$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	SiO ₂	Ethanal
[668]	3340		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	Aerosil	Aceton
[664]	3350	3550	$\nu(\text{OH})$ TiOH...O=C	SrTiO ₃	Essigsäure
[496]	3370	3400	$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	Cab-O-Sil	Aceton
[985]	3399		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	Rh/SiO ₂ ; SiO ₂	Aceton
[668]	3400		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	TiO ₂	Aceton
[499]	3400		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	Cab-O-Sil	Propanal, ...
[1055]	3400		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	poröses Glas	Aceton
[1056]	3400		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	poröses Glas	Aceton
[986]	3400		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	SiO ₂	Ethanal
[1002]	3400		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	SiO ₂	Ethanal
[981]	3400		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	Cab-O-Sil, Al-Cab-O-Sil, B-Cab-O-Sil, poröses Glas	Aceton
[666]	3460		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	SiO ₂	Acrolein
[985]	3460		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	Rh/SiO ₂ ; SiO ₂	Acrolein
[23]	3480		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	SiO ₂	Acrolein
[23]	3480		$\nu(\text{OH})$ SiOH...O=C	Co/SiO ₂	Propanal
[670]	3571		$\nu(\text{OH})$ OH...O=C	Rh/Al ₂ O ₃	Acrolein
[981] [1002] [1052] [1053]	3745	3755	$\nu(\text{OH})$ freie Hydroxylgruppen an der Oberfläche (isoliert/geminal)	Cab-O-Sil, Al-Cab-O-Sil, B-Cab-O-Sil, poröses Glas, SiO ₂	

* von...bis

10.2.6 SiO₂ in der Literatur (Tabelle 43)

Ref.	*cm ⁻¹	*cm ⁻¹	Zuordnung	Katalysator
[1057]	380		τ(Si-OH)	SiO ₂
[1053,1058]	462	475	ρ(Si-O-Si)	SiO ₂
[448,1059] [1060,1061,1062]	603	620	δ(Si-O-D)	SiO ₂
[448,1053,1057,1059] [1060,1062,1063] [1064,1065,1066]	760	870	δ(Si-O-H)	SiO ₂
[1061]	760		δ(Si-O-H) (iso)	SiO ₂
[1061]	840		δ(Si-O-H) (vic)	SiO ₂
[1060,1061,1065,1067]	952	967	ν(Si-OD)	SiO ₂ , por. Glas
[1053,1057,1060,1061] [1063,1065,1067,1068]	970	980	ν(Si-OH)	SiO ₂ , poröses Glas
[1053,1068]	1000	1200	ν _{as} (Si-O-Si) im SiO ₄ -Tetraeder	
[1053,1054,1066] [1069,1070,1071]	1620	1635	δ(HOH) von physisorbiertem Wasser	SiO ₂ , Silicalit
[1061]	2756		ν(SiO-D) (vic)	SiO ₂
[448,1061,1065]	2760	2763	ν(SiO-D) (iso)	SiO ₂
[1052,1053]	3000	4000	ν(O-H) Wasserstoffbrückenbindungen von Oberflächen-Hydroxylgruppen / ads. Wasser	SiO ₂
[1054]	3200	3600	ν(O-H) assoziierte Silanolgruppen	SiO ₂
[448,1061]	3363	3370	δ(Si-O-D) + ν(SiO-D)	SiO ₂
[448,1002,1052] [1053,1057,1065]	3740	3755	ν(SiO-H)	SiO ₂
[1061]	3740		ν(SiO-H)(vic)	SiO ₂
[1061]	3750		ν(SiO-H)(iso)	SiO ₂
[448,1061]	4510		δ(Si-O-H) (iso) + ν(SiO-H) (iso)	SiO ₂
[1061]	4580		δ(Si-O-H) (vic) + ν(SiO-H) (vic)	SiO ₂

* von...bis iso isoliert vic vicinal

10.2.7 Verwandte Adsorptive in der Literatur (Tabelle 44)

Verbindung	Literaturverweis
Methanol	[654,1072,1073,1074,1075,1076,1077]
Ethanol	[654,1074,1075,1076,1077,1078,1079,1080]
1-Propanol	[652,654,1075,1077,1081,1082,1083,1084,1085]
2-Propanol	[1075,1077,1086,1087,1088,1089]
1-Butanol	[654,1090]
2-Butanol	[1077]
Ameisensäure	[656,1091,1092,1093,1094,1095,1096]
Essigsäure	[656,1001,1044,1046,1092,1097,1098,1099,1100,1101]
Propionsäure	[83,656,1048,1101,1102,1103]
Buttersäure	[656,1104]
Acrylsäure	[83,1044,1050,1105,1106,1107]
Ethen	[204,592,596,597,598,601,1108,1109]
Butadien	[618,622,625,723,1110,1111,1112]
Ethylenoxid	[1113,1114,1115,1116,1117,1118,1119,1120,1121]
Propylenoxid	[1113,1117,1120,1122,1123]

10.2.8 Verwendete Substanzen

Tabelle 45 Informationen über die eingesetzten Substanzen

Bez.	Hersteller	Nr.	Reinheit	MW / (g/mol)	Formel	Sdp./°C	Zusatz
Allylalkohol	Fluka	05788	puriss., ≥99.5% (GC)	58,08	C ₃ H ₆ O	97-98°C	
Acrolein	Fluka	01680	purum, ≥95.0% (as anhydr., GC)	56,06	C ₃ H ₄ O	53 °C (lit.)	~0.2% hydroquinone as stabilizer; ~3% water as stabilizer
Aceton	Chemikalien- ausgabe						
Ethanal	Acros Organics	1495125 00	99.5%, extra pure	44,05	C ₂ H ₄ O	21°C	
Propanal	Fluka	81870	purum ~98% (GC)	58,08	C ₃ H ₆ O	47-49°C	
Butanal	Merck- Schuchardt	8015551 000	GC FI% >99%; zur Synthese	72,11	C ₄ H ₈ O		
Croton- aldehyd, mixture of <i>cis</i> and <i>trans</i>	Fluka	27990	purum ≥98.0% (GC)	70,09	C ₄ H ₆ O	99-102°C (lit.)	purum, ratio of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -isomers (~1:20), ≥98.0% (GC)
2-Methyl- 2-pentenal	Aldrich	294667	97%	98,14	C ₆ H ₁₀ O	137-138°C	
2-Ethyl- acrolein	Aldrich	256145	technical grade, 85%	84,12	C ₅ H ₈ O	89-92°C	hydroquinone as stabilizer

Als Gase wurden Wasserstoff 5.0, Stickstoff 5.0, Argon 5.0, Helium 5.0, Propen 2.5, Kohlenmonoxid (>98 Vol.%) und Deuterium 2.7 verwendet.

10.2.9 Zuordnungstabellen

10.2.9.1 Zuordnungstabelle: Abbildung – Experiment (Tabelle 46)

Abb.	Experiment
Abb.9	DRIFTS_48
Abb.10	DRIFTS_48
Abb.11	DRIFTS_106
Abb.13	DRIFTS_106
Abb.14	DRIFTS_106
Abb.15	DRIFTS_106
Abb.16	DRIFTS_106
Abb.17	DRIFTS_106
Abb.18	DRIFTS_226
Abb.19	DRIFTS_226
Abb.26	DSC_120
Abb.28	DSC_060118, _060209
Abb.30	DSC_139
Abb.32	DSC_12-14
Abb.33	DSC_050819
Abb.34	DSC_120-122, _124
Abb.35	DSC_120-122, _124
Abb.36	DSC_120-121
Abb.37	DSC_119-122, _124, 126-127
Abb.39	DSC_59-60
Abb.40	DSC_56-58
Abb.41	DSC_31,35-36
Abb.42	DSC_70-71
Abb.43	DSC_88-89
Abb.44	DSC_70-71
Abb.45	DSC_88-89
Abb.48	#1657
Abb.49	#1359
Abb.50	#1146, #1149, #1153, #1159, #1209
Abb.51	#1413, #1417, #1421, #1429, #1441
Abb.52	#1142, #1146, #1149, #1153, #1159, #1209 - #1359, #1413, #1417, #1421, #1429, #1441
Abb.54	QCIR30
Abb.55	QCIR30
Abb.56	QCIR22-27, QCIR30-32, QCIR38, QCIR40-41
Abb.57	DRIFTS_93-94
Abb.58	DRIFTS_81-82
Abb.59	DRIFTS_95

Abb.	Experiment
Abb.60	DRIFTS_84-87
Abb.61	DRIFTS_126-127
Abb.62	DRIFTS_238
Abb.63	DRIFTS_237
Abb.64	DRIFTS_258
Abb.65	DRIFTS_257
Abb.66	DRIFTS_267
Abb.67	DRIFTS_266
Abb.68	DRIFTS_276
Abb.69	DRIFTS_277
Abb.70	VSIR2
Abb.71	VSIR3
Abb.72	DRIFTS_242
Abb.73	DRIFTS_245
Abb.74	DRIFTS_242
Abb.75	DRIFTS_245
Abb.76	DRIFTS_233, _242
Abb.77	DRIFTS_242
Abb.78	DRIFTS_242, _267
Abb.79	DRIFTS_242, _267
Abb.80	DRIFTS_263
Abb.81	DRIFTS_264
Abb.82	DRIFTS_262
Abb.83	DRIFTS_261
Abb.84	DRIFTS_233, 242, 261-264
Abb.90	HTIR-175
Abb.91	HTIR-175
Abb.92	HTIR-175
Abb.93	HTIR-175
Abb.94	HTIR-175
Abb.95	HTIR-56
Abb.96	HTIR-118
Abb.97	HTIR-175, HTIR-182
Abb.98	DSC_162
Abb.99	DSC_165
Abb.100	DSC_165
Abb.101	DSC_165
Abb.102	DSC_165
Abb.103	DSC_165
Abb.104	DSC_165
Abb.105	DSC_166
Abb.106	DSC_166

10.2.9.2 Zuordnungstabelle: Tabelle – Experiment (Tabelle 47)

Tabelle	Experiment
Tabelle 1	DRIFTS_226
Tabelle 2	DSC_050729
Tabelle 3	DSC_050819
Tabelle 4	DSC_050804
Tabelle 5	QCIR22-27, QCIR30-32, QCIR38, QCIR40-41
Tabelle 6	QCIR22-27, QCIR30-32, QCIR38, QCIR40-41
Tabelle 7	QCIR22-27, QCIR30-32, QCIR38, QCIR40-41
Tabelle 8	DRIFTS_81-82, _93-94
Tabelle 9	DRIFTS_84-87, _95
Tabelle 10	DRIFTS_126-127, _237-238
Tabelle 11	DRIFTS_257-258
Tabelle 12	DRIFTS_266-267
Tabelle 13	DRIFTS_276-277
Tabelle 14	VSIR2, VSIR3
Tabelle 15	DRIFTS_242, _245
Tabelle 16	DRIFTS_263-264
Tabelle 17	DRIFTS_261-262
Tabelle 18	DRIFTS_81-82, _84-87, _93-95, _126-127, _237-238, _242, _245, _257-258, _261-264, _266-267, _276-277, VSIR2-3
Tabelle 19	DRIFTS_242, _245, _261-264

Jens – Christian Hohmeyer
Hirschstr. 26
63450 Hanau

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig
und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 29. Oktober 2009 (*Jens – Christian Hohmeyer*)

Jens – Christian Hohmeyer
Hirschstr. 26
63450 Hanau

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 29. Oktober 2009 (*Jens – Christian Hohmeyer*)

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name, Vorname: Hohmeyer, Jens-Christian
Geburtsort: Hanau
Geburtstag: 30.03.1979
Staatsangehörigkeit: deutsch

SCHULBILDUNG

08/1985 bis 06/1989 Pestalozzischule, Grundschule in Hanau
08/1989 bis 06/1998 Hohe Landesschule, Gymnasium in Hanau
Schulabschluss mit der Reifeprüfung in den
Leistungsfächern Chemie und Biologie

BERUFSAUSBILDUNG

10/1998 bis 09/2004 Diplomstudiengang Chemie, TU Darmstadt
09/2000 Diplomvorprüfung
03/2004 bis 09/2004 Diplomarbeit
Thema: „Aufbau und Erprobung eines Mess-Standes zur
Durchführung von *in situ*-DRIFTS-Messungen an heterogenen
Katalysatoren“
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)
11/2004 bis dato Promotionsstudiengang Chemie, TU Darmstadt
als externer Doktorand am Fritz-Haber-Institut der Max-
Planck-Gesellschaft, Berlin
Angestrebter Abschluss: Dr.-Ing.

Darmstadt, 29. 10. 2009 (Jens – Christian Hohmeyer)